

# **UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

## **FACULTAD DE CIENCIAS GEOLÓGICAS**

Departamento de Cristalografía y Mineralogía



## **TESIS DOCTORAL**

### **ESTUDIO DEL YACIMIENTO DE BENTONITA DE MORRÓN DE MATEO (CABO DE GATA, ALMERÍA) COMO ANÁLOGO NATURAL DEL COMPORTAMIENTO DE LA BARRERA DE ARCILLA DE UN ALMACENAMIENTO DE RESIDUOS RADIATIVOS**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

**Marta Pelayo Bayón**

Director

Luis Pérez del Villar Guillén

**Madrid, 2014**

# **ESTUDIO DEL YACIMIENTO DE BENTONITA DE MORRÓN DE MATEO (CABO DE GATA, ALMERÍA) COMO ANÁLOGO NATURAL DEL COMPORTAMIENTO DE LA BARRERA DE ARCILLA DE UN ALMACENAMIENTO DE RESIDUOS RADIACTIVOS**



MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN GEOLOGÍA PRESENTADA POR:  
MARTA PELAYO BAYÓN

DIRECCIÓN: DR. LUIS PÉREZ DEL VILLAR GUILLÉN





## **ESTUDIO DEL YACIMIENTO DE BENTONITA DE MORRÓN DE MATEO (CABO DE GATA, ALMERÍA) COMO ANÁLOGO NATURAL DEL COMPORTAMIENTO DE LA BARRERA DE ARCILLA DE UN ALMACENAMIENTO DE RESIDUOS RADIATIVOS**

Memoria presentada por Marta Pelayo Bayón para optar al grado de Doctor en Geología por la Universidad Complutense de Madrid, Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias Geológicas.

**Madrid, diciembre de 2013**

**EL DIRECTOR**

**Dr. Luis Pérez del Villar Guillén**  
Investigador Titular del Departamento  
de Medio Ambiente del CIEMAT



*“...Por lo tanto, examinamos la construcción de la tierra presente para entender los procesos de la naturaleza en épocas pasadas, y así adquirir principios con los que podemos concluir respecto al futuro curso de las cosas...”*

Hutton, 1785

***A mis padres***



## **AGRADECIMIENTOS**

*Esta tesis constituye la continuación de la investigación realizada en el marco del Proyecto Barra II, financiado por ENRESA, dentro del Acuerdo de Investigación y Desarrollo Tecnológico entre CIEMAT y ENRESA y desarrollado durante el periodo 1999-2003.*

*El trabajo se ha realizado en la División de Almacenamiento Geológico, concretamente en la Unidad de Integración de Sistemas Geológicos, ahora División de Suelos y Geología Ambiental, del Departamento de Medio Ambiente del CIEMAT.*

*En primer lugar, quiero dar las gracias al Dr. Luis Pérez del Villar Guillén, responsable de la Unidad de Integración de Sistemas Geológicos y director de este trabajo, por su esfuerzo, dedicación y por haberme introducido en el interesante mundo de las bentonitas.*

*Así mismo, deseo dar las gracias a Fernando Recreo, jefe de la División de Almacenamiento Geológico del CIEMAT, actualmente del programa de Almacenamiento Geológico de CO<sub>2</sub>, por facilitarme la realización de este trabajo.*

*Gracias a la Dra. Rocío Millán, responsable de la División de Suelos y Geología Ambiental, por las facilidades prestadas para la finalización de la tesis y por su constante apoyo.*

*Gracias también a la Dra. Emilia García Romero, del Departamento de Cristalografía y Mineralogía de la Universidad Complutense, por ofrecerse a ser la tutora de esta Tesis, por su apoyo y sus consejos, que han permitido mejorar el presente trabajo.*

*Además, deseo expresar mi más sincera gratitud a Daniel Tejela, de la empresa Süd-Chemie España, que nos ha ofrecido las muestras para este estudio y por su desinteresada ayuda en todo lo que le hemos necesitado.*

*Gracias a la Dra. Meaza Tsige, del Departamento de Geodinámica de la Universidad Complutense, por la ayuda prestada en la realización de los análisis mediante Microscopía Electrónica de Transmisión.*

*Igualmente, gracias al personal del grupo del laboratorio de Biogeoquímica de Isótopos Estables de la Estación Experimental del Zaidín-CSIC, especialmente a los Dres. Emilio Reyes, Antonio Delgado y Rafael Núñez, por haberme iniciado en el estudio de los isótopos estables de los minerales de la arcilla y los carbonatos, por su ayuda en la determinación de las firmas isotópicas y en la interpretación de los resultados. Especialmente, quiero agradecer al Dr. Antonio Delgado por acompañarnos en las jornadas de campo y mostrarnos el yacimiento, que fue objeto de su Tesis Doctoral.*

*Gracias a Raúl Saldaña y M<sup>a</sup> Ángeles Rodríguez Grau por su ayuda en la preparación de las muestras y por su compañerismo.*

*Gracias también a Miguel Ángel Labajo por su valioso apoyo con el Microscopio Electrónico de Barrido, y su disponibilidad y paciencia durante las largas jornadas de trabajo.*



*También quiero agradecer a la Dra. Ana Maria Fernández y Ana Melón, ambas de la Unidad de Geología Ambiental Aplicada del CIEMAT, su ayuda en la realización e interpretación de los espectros de Infrarrojo.*

*Gracias a Luís Gutiérrez Nebot, del CIEMAT, por la realización de los diagramas de difracción de rayos X, por su disposición y colaboración durante todos estos años de trabajo.*

*Del mismo modo quiero dar las gracias a los técnicos del Centro Nacional de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense: Adrián Gómez Herrero y Juan Luis Baldonado, por la ayuda prestada en la realización de los análisis mediante Microscopía Electrónica de Transmisión y Microscopía Electrónica de Barrido FEG, respectivamente, así como por su colaboración y disponibilidad. También quiero agradecer a Eugenio Baldonado su esmero en la realización de las secciones con el microtomo.*

*Igualmente gracias al Dr. Jose Francisco Marco y a la Dra. Lucía Vergara, del Instituto Química-Física Rocasolano del CSIC, por haberme introducido en la técnica de la Espectroscopia Mössbauer y por su ayuda en la determinación e interpretación de los espectros, así como por su apoyo y amabilidad.*

*Así mismo, quiero agradecer a los miembros de la División de Químicas del CIEMAT: Dres. Alberto Quejido, Marta Fernández, Dolores Sánchez e Isabel Rucandio, así como a Miguel Sánchez, Manuel Fernández y Pilar Galán, por la colaboración en las diferentes determinaciones analíticas que se han necesitado para este estudio.*

*Gracias a la Dra. Mercedes Suarez de la Universidad de Salamanca por sus comentarios y sugerencias sobre la interpretación de los espectros de Infrarrojo.*

*Igualmente, agradezco a mi compañero el Dr. Thomas Schmid sus correcciones en la redacción del resumen en inglés. Igualmente vaya mi agradecimiento a la Dra. Maria Victoria Villar por sus comentarios sobre algunos aspectos de la barrera de ingeniería de un almacenamiento de residuos radiactivos, los cuales han enriquecido este trabajo.*

*También quiero dar las gracias a los dos revisores anónimos, elegidos por la comisión de doctorado de la facultad de ciencias geológicas de UCM, por sus comentarios y sugerencias.*

*No quiero dejar de expresar mi gratitud al Dr. Francisco Javier Díaz Puente por ofrecerme compartir su despacho en estos últimos años. Su buena acogida y sentido del humor me han hecho más grata la realización de este trabajo.*

*Gracias a mis compañeros y amigos de la Unidad de Conservación y Recuperación de Suelos del CIEMAT: Margarita Lacal, Olga Escolano, Manuel Rodríguez, Maria José Sierra, Javier Rodríguez, Nerea Arévalo y Miguel Angel Lominchar, por su apoyo moral en las etapas finales del trabajo.*

*Mi especial agradecimiento a Paco Orden, allí donde esté, por su sabiduría, coraje y generosidad. Tuve la suerte de trabajar con él, su lucha por la libertad y contra las injusticias, hacían de él un ejemplo a seguir.*

*Por último, quiero agradecer a mi familia: hermanos, tía y, muy especialmente, a mis padres, su apoyo y comprensión durante la elaboración del trabajo.*

# INDICE

<b>RESUMEN .....</b>	<b>a</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>e</b>
<b>ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS.....</b>	<b>k</b>
<b><u>1. INTRODUCCIÓN .....</u></b>	<b>1</b>
1.1. EL MODELO CONCEPTUAL DEL AGP DE RRAA.....	1
1.2. LA BARRERA ARCILLOSA DE INGENIERÍA.....	3
1.2.1. La esmectita: estructura, propiedades y funciones en la barrera arcillosa de ingeniería.....	4
1.2.2. Evolución previsible del comportamiento a largo plazo de la barrera de ingeniería en un AGP.....	6
1.2.3. Antecedentes sobre la interacción esmectita/hierro en condiciones experimentales de laboratorio.....	7
1.3. LOS ANÁLOGOS NATURALES .....	11
1.3.1. El conocimiento por analogía .....	11
1.3.2. El concepto de análogo natural.....	13
1.3.3. La percepción de los estudios sobre análogos naturales .....	14
1.3.4. Los análogos naturales de la barrera arcillosa de ingeniería.....	16
1.4. OBJETIVOS Y ESTRUCTURA DEL TRABAJO .....	22
<b><u>2. ANTECEDENTES Y CONTEXTO GEOLÓGICO .....</u></b>	<b>27</b>
2.1. ANTECEDENTES .....	27
2.2. CONTEXTO GEOLÓGICO.....	32
<b><u>3. MATERIALES Y METODOS DE ESTUDIO .....</u></b>	<b>41</b>
3.1. MATERIALES .....	41
3.1.1. Muestras procedentes de los perfiles superficiales.....	43
3.1.2. Muestras procedentes de los sondeos situados al NE del domo de Morrón de Mateo .....	45
3.1.3. Muestras procedentes de los sondeos situados en la cantera sur del yacimiento de Morrón de Mateo .....	47
3.2. METODOS DE ESTUDIO.....	51
3. 2. 1. Preparación de las muestras.....	51

3. 2. 2. Caracterización mineralógica.....	51
3. 2. 3. Caracterización textural .....	53
3. 2. 4. Análisis químico.....	54
3. 2. 5. Isótopos estables en esmectitas y carbonatos .....	56
3. 2. 6. Isótopos de Sr y relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ .....	57
3. 2. 7. Espectroscopia de Infrarrojo.....	58
3. 2. 8. Espectroscopia Mössbauer .....	58
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>63</b>
<b>4.1. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA.....</b>	<b>64</b>
4.1.1. Muestras procedentes de los Perfiles Superficiales .....	64
4.1.1.1. <i>Composición mineralógica por DRX.....</i>	64
i) <i>Muestra Total .....</i>	64
ii) <i>Fracción &lt;2 µm.....</i>	66
4.1.1.2. <i>Caracterización textural y morfológica por MET.....</i>	68
4.1.1.3. <i>Caracterización textural y mineralógica por MEB.....</i>	69
4.1.2. Muestras procedentes de Testigos de Sondeos.....	75
4.1.2.1. <i>Composición mineralógica por DRX.....</i>	76
i) <i>Muestra Total .....</i>	79
ii) <i>Fracción &lt;2 µm.....</i>	81
a) <i>Muestras de la formación Tobas Blancas.....</i>	81
b) <i>Muestras de los niveles Base Surge y de la formación</i> <i>Mass Flow .....</i>	85
4.1.2.2. <i>Caracterización textural y morfológica por MET.....</i>	89
4.1.2.3. <i>Caracterización textural y mineralógica por MEB y FEG.....</i>	90
a) <i>Muestras de la formación Tobas Blancas.....</i>	90
b) <i>Muestras de la formación Mass Flow.....</i>	113
4.1.2.4. <i>Caracterización mediante MET de preparaciones orientadas.....</i>	117
4.1.3. Resumen y conclusiones preliminares .....	121
<b>4.2. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y CRISTALOQUÍMICA.....</b>	<b>124</b>
4.2.1. Muestras procedentes de los Perfiles Superficiales .....	124
4.2.1.1. <i>Análisis geoquímico elemental.....</i>	125
i) <i>Muestra total.....</i>	125
ii) <i>Fracción &lt;2 µm de las muestras de la formación Tobas Blancas..</i>	125
iii) <i>Fracción carbonatada de las muestras de las formaciones Mixta</i> <i>y de las Biocalcarenitas.....</i>	128
4.2.1.2. <i>Caracterización química y cristalológica de las esmectitas de la</i> <i>formación Tobas Blancas.....</i>	130
4.2.2. Muestras procedentes de los Sondeos.....	140
4.2.2.1. <i>Caracterización química y cristalológica de las esmectitas de la</i> <i>formación Tobas Blancas.....</i>	140
i) <i>Esmectitas dioctaédricas procedentes de los sondeos lejanos y</i> <i>cercanos al domo.....</i>	140
ii) <i>Esmectitas trioctaédricas o de composición intermedia</i> <i>procedentes de los sondeos cercanos al domo .....</i>	153

4.2.2.3. Caracterización química y cristalológica de las esmectitas de la formación <i>Mass Flow</i> .....	160
4.2.2.4. Caracterización química y cristalológica de la corrensita de la formación <i>Mass Flow</i> .....	162
4.2.3. Resumen y conclusiones preliminares .....	164
<b>4.3. CARACTERIZACIÓN ISOTÓPICA .....</b>	<b>168</b>
4.3.1. Valores de la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en los carbonatos de muestras de las formaciones Mixta y de Biocalcarenitas.....	169
4.3.2. Valores $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ de los carbonatos de las muestras de las formaciones Mixta y de Biocalcarenitas.....	171
4.3.3. Valores $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$ de las esmectitas de las muestras de la Formación Tobas Blancas.....	175
4.3.4. Resumen y conclusiones preliminares .....	179
<b>4.4. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER .....</b>	<b>181</b>
4.4.1. Muestras procedentes de la formación Tobas Blancas .....	184
4.4.1.1. Sondeos lejanos al domo.....	184
4.4.1.2. Sondeos cercanos al domo.....	187
4.4.2. Muestras procedentes de la formación <i>Mass Flow</i> .....	192
4.4.3. Resumen y conclusiones preliminares .....	196
<b>4.5. CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER .....</b>	<b>198</b>
4.5.1. Fundamentos teóricos .....	198
4.5.2. Resultados .....	199
4.5.3. Resumen y conclusiones preliminares .....	210
<b><u>5. CONCLUSIONES GENERALES Y ANALOGÍAS CON EL COMPORTAMIENTO A LARGO PLAZO DE LA BARRERA DE INGENIERÍA DE UN AGP.....</u></b>	<b>215</b>
5.1. CONCLUSIONES GENERALES .....	215
5.2. ANALOGÍAS CON EL COMPORTAMIENTO A LARGO PLAZO DE LA BARRERA ARCILLOSA DE INGENIERÍA DE UN AGP .....	218
<b><u>6. REFERENCIAS .....</u></b>	<b>227</b>
<b>ANEXO A. Lista de Figuras.....</b>	<b>i</b>
<b>ANEXO B. Lista de Tablas.....</b>	<b>x</b>
<b>ANEXO C. Análisis químicos de las esmectitas .....</b>	<b>xii</b>

# RESUMEN

## 1. Introducción

*Esta investigación está enmarcada en el programa de análogos naturales de un Almacenamiento Geológico Profundo (AGP) de Residuos Radiactivos de Alta Actividad (RRAA) financiado por ENRESA. El estudio de análogos naturales permite obtener datos relevantes para predecir el comportamiento, a largo plazo, de un AGP de RRAA, datos que no pueden obtenerse solamente a partir de experimentos en el laboratorio, cuya duración normalmente es de algunos años. El almacenamiento de residuos radiactivos de alta actividad a gran profundidad en el interior de formaciones geológicas está considerado internacionalmente como una de las soluciones más seguras y viables para la gestión final de dichos residuos. Para asegurar la capacidad de confinamiento de la formación geológica hospedante, el modelo conceptual de un AGP contempla la colocación de un sistema de barreras naturales y artificiales, con el fin de que el sistema se mantenga estable durante el tiempo requerido para que los productos de fisión decaigan y se conviertan en elementos estables ( $> 10^6$  años). Muchos de los diseños propuestos incluyen una barrera de bentonita entre la formación geológica y el contenedor de acero. Sin embargo, las funciones aislantes de dicha barrera pueden verse alteradas por los distintos procesos que pueden tener lugar, a largo plazo, en un AGP después de su clausura, como es el calor generado por el decaimiento radiactivo de los residuos nucleares y la corrosión del contenedor de acero. Dado que estos procesos suelen ser muy lentos en condiciones normales de estabilidad geológica, el estudio de sistemas arcillosos naturales que han sido afectados por procesos de alteración, puede ser de gran ayuda para determinar y comprender los procesos que pueden afectar negativamente a las propiedades de la barrera arcillosa de ingeniería y, por lo tanto, para predecir su comportamiento a largo plazo.*

*En este contexto se ha estudiado el yacimiento de bentonita de Morrón de Mateo como análogo natural del efecto térmico y geoquímico que puede esperarse sobre la barrera arcillosa de ingeniería de un AGP de RRAA, debido a la acción combinada del decaimiento radiactivo de los productos de fisión y la interacción entre los productos de corrosión del contenedor y la bentonita, respectivamente. Los antecedentes sobre este yacimiento y las biocalcarenitas intercaladas sugerían que todo el conjunto estuvo sometido, después de su formación, a un incremento de temperatura y a variaciones geoquímicas importantes por la acción de la intrusión de un domo volcánico riodacítico de edad comprendida entre 10.8 y 11.3 Ma. Esta intrusión afectó a la serie vulcano-sedimentaria encajante del yacimiento, datada como del Tortoniense inferior (11.6 Ma) y formada por niveles de materiales piroclásticos bentonitizados (formación Tobas Blancas), calcarenitas bioclásticas y materiales epiclásticos parcialmente bentonitizados (formación Mass Flow). Además, la bentonita de las zonas más alejadas del domo de Morrón de Mateo es mineralógicamente similar a la bentonita considerada como candidata para construir la barrera de ingeniería de un AGP de RRAA, que estaría constituida por esmectitas-Al.*

*Los principales objetivos de este estudio han sido: a) determinar las diferencias entre las muestras cercanas y lejanas al domo de Morrón de Mateo; b) comprobar si las diferencias existentes son debidas a un proceso de transformación relacionado con la intrusión del domo volcánico; c) establecer un modelo conceptual explicativo de los procesos de transformación que afectaron a las esmectitas del yacimiento, como resultado de la intrusión del domo de Morrón de Mateo; y d) evaluar la posible evolución, a largo plazo, de la esmectita de una*



barrera de ingeniería, a partir de las observaciones realizadas en el yacimiento y en comparación con las condiciones físico-químicas esperables en un AGP después de su clausura.

Para cumplir estos objetivos, se ha realizado una detallada caracterización textural, mineralógica, geoquímica y cristalquímica de muestras de las tres formaciones litológicas anteriormente citadas, procedentes de zonas próximas y alejadas del domo volcánico, con el fin de establecer las oportunas comparaciones.

Las técnicas empleadas en este estudio han sido: Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) equipadas ambas con un sistema analítico de Dispersión de Energía de Rayos X (EDX), análisis químico elemental e isotópico, espectroscopia Infrarroja (IR) y espectroscopia Mössbauer.

## 2. Resultados y discusión

Las muestras de la formación Tobas Blancas, tanto las lejanas como las cercanas al domo, están constituidas fundamentalmente por filosilicatos a 14 Å, plagioclasas, cuarzo, calcita, cristobalita, clinoptilolita, mordenita, feldespato-K y anfíboles. De estos minerales, los filosilicatos son las fases mayoritarias. Las plagioclasas, el cuarzo y los anfíboles son minerales heredados del material piroclástico original. Además, existen dos generaciones de feldespato-K, uno heredado y otro neoformado, esta última generación forma agregados de cristales idiomorfos de menor tamaño. Los minerales neoformados, cristobalita, mordenita y clinoptilolita, son frecuentes y generalmente están asociados con la esmectita. La calcita, también neoformada, es idiomorfa y rellena los poros de la roca.

Sin embargo, el estudio mineralógico de la fracción  $<2\ \mu\text{m}$  pone de manifiesto diferencias entre las muestras alejadas y las cercanas al domo. Así, las muestras alejadas del domo están constituidas por esmectitas dioctaédricas del tipo montmorillonitas-Al, similares a las de otros yacimientos de la región de Cabo de Gata; mientras que las muestras cercanas lo están por esmectitas con una composición química más heterogénea y generalmente más ricas en Fe y Mg. Es decir, por una mezcla de montmorillonitas-Al, montmorillonitas y beidellitas ricas en Fe, y esmectitas de composición intermedia entre beidellitas y saponitas ricas en Fe. Además, ocasionalmente se ha detectado saponita rica en Fe. Las relaciones texturales entre estas esmectitas, observadas mediante MEB, sugieren que tanto la saponita rica en Fe como las esmectitas de composición intermedia se formaron a partir de la montmorillonita-Al, pasando por términos intermedios, constituidos por esmectitas cada vez más ricas en Fe y Mg. La representación de las fórmulas estructurales de las esmectitas cercanas sobre el diagrama  $\text{Mg}^{\text{VI}}$  vs  $(\text{Al}+\text{Fe}^{3+})^{\text{VI}}$  parece confirmar este proceso de transformación, ya que se observa una continuidad entre la composición química de las esmectitas dioctaédricas y las de composición intermedia, las cuales tienden hacia términos trioctaédricos. Además, los diagramas sobre los que se han representado las fórmulas estructurales de las esmectitas dioctaédricas reflejan una variación química continua desde las esmectitas lejanas a las cercanas al domo, las cuales son más ricas en Fe y Mg. En todos estos diagramas ambos grupos de esmectitas se superponen parcialmente, aunque las lejanas tienen un predominio de carga octaédrica, y las cercanas una carga entre octaédrica y tetraédrica, así como una mayor carga interlaminar.

*El estudio de estas esmectitas mediante espectroscopia Mössbauer indica, por un lado, que las esmectitas cercanas al domo tienen un contenido mayor en  $\text{Fe}^{2+}$  que las esmectitas lejanas y, por otro, que presentan  $\text{Fe}^{3+}$  en coordinación octaédrica altamente distorsionada, lo que se explica por una alta sustitución del  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Fe}^{3+}$ . Además, solamente en alguna muestra se han identificado contenidos menores de  $\text{Fe}^{3+}$  asociados a óxidos libres, concretamente hematites. Estos datos corroboran que el Fe analizado por otras técnicas se encuentra fundamentalmente en la estructura de las esmectitas y que, por tanto, este elemento debió sustituir al Al octaédrico.*

*Los valores isotópicos  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^2\text{H}$  de las esmectitas indican que fueron formadas o transformadas en un rango de temperatura entre 55°C y 66°C.*

*Por otro lado, las muestras de biocalcarenitas alejadas del domo contienen calcita bioclástica y calcita recristalizada; mientras que las cercanas están constituidas por calcita recristalizada, con mayor o menor contenido en Mg, Mn y Fe, y dolomita secundaria rica en Fe. Este hecho está reflejado por el valor de la relación  $\text{MgCO}_3 + \text{MnCO}_3 + \text{FeCO}_3 / \text{CaCO}_3$ , el cual es mayor y más variable en las muestras cercanas que en las alejadas al domo. Además, los valores de la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de estas rocas indican que estuvieron sometidas a procesos de interacción con aguas marinas recalentadas. Los valores  $\delta^{18}\text{O}$  de la dolomita indican que este mineral se formó en un rango de temperatura comprendido entre 40°C y 90°C, el cual comprende el rango de temperaturas obtenido para las esmectitas.*

*Las muestras lejanas de la formación Mass Flow están fundamentalmente constituidas por beidellitas ricas en Fe, y esmectitas intermedias entre beidellitas y saponitas ricas en Fe, mineralogía esencialmente controlada por la naturaleza más ferromagnesiana de la roca madre. Sin embargo, en muestras más próximas al domo se ha detectado un interestratificado clorita/esmectita, del tipo corrensita. Las relaciones texturales observadas mediante MEB sugieren que la corrensita procede de la alteración de la esmectita rica en Fe y Mg.*

### **3. Conclusiones y analogías con un Almacenamiento Geológico Profundo de Residuos Radiactivos**

*Todos estos resultados sugieren que el sistema natural de Morrón de Mateo podría ser un buen análogo natural del comportamiento térmico y geoquímico de la barrera de bentonita de un AGP de RRAA, después de su clausura.*

*En este sentido, en un AGP se espera que los procesos de interacción entre los fluidos calientes ricos en  $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$  y la barrera de bentonita producirían la transformación de la esmectita-Al en otra esmectita dioctaédrica rica en Fe o en filosilicatos del grupo de las serpentinas (bertierina, cronstedita y odinita), como se ha demostrado en los experimentos de laboratorio. Bajo unas condiciones intensas y/o prolongadas de interacción entre dichos fluidos y la bentonita, podría esperarse la neoformación de saponitas ricas en  $\text{Fe(II)}$  o nontronita, en función de las actividades de Mg y de la relación  $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$  en el medio, respectivamente; incluso cabría esperar la neoformación de corrensita. En condiciones más intensas podrían formarse cloritas ricas en Fe. En este hipotético caso se producirían variaciones significativas en las propiedades de la barrera arcillosa del AGP.*

*En el sistema natural de Morrón de Mateo han tenido lugar procesos geoquímicos y mineralogénicos análogos a los descritos anteriormente. Así, de acuerdo con el estudio*

*realizado, se puede establecer el modelo conceptual de los procesos de transformación que afectaron a las esmectitas del sitio, como resultado de la interacción entre las esmectitas-Al, la temperatura y el medio geoquímico generado por la intrusión del domo.*

*Así, el primer proceso mineralogenético registrado en los materiales de la formación Tobas Blancas, sería la transformación del vidrio volcánico, mediante la hidratación y el intercambio de cationes, en esmectitas-Al. Esta transformación tuvo lugar “in situ” como resultado de la interacción entre los materiales piroclásticos y el agua del mar. En el caso de los materiales de la formación Mass Flow, el vidrio volcánico, de composición más básica, se transformaría en esmectitas ricas en Fe y Mg. Después de este primer proceso, se produciría la intrusión del domo volcánico, el cual aportaría fluidos hidrotermales ricos en Fe, Mg y Mn que, al interaccionar con los materiales piroclásticos, daría lugar a un proceso incipiente de alteración propilítica que afectaría de forma más intensa a las zonas más próximas al domo, produciéndose así cambios mineralógicos, texturales y químicos en los materiales. Así, las montmorillonitas-Al de la formación Tobas Blancas se transformarían en montmorillonitas y beidellitas ricas en Fe y Mg. Las beidellitas se transformarían, a su vez, en esmectitas de composición intermedia entre beidellitas y saponitas ricas en Fe, en aquellas zonas de la formación donde los procesos de interacción agua/roca fuesen más intensos. Finalmente, estas esmectitas de composición intermedia se transformarían en saponitas ricas en Fe y, en menor proporción, en corrensita. Esta transformación produciría además un cambio textural, reflejado por el aumento del tamaño de las láminas de la esmectita. La sílice liberada durante este proceso precipitaría como cristobalita. Además, se formaría también una segunda generación de feldespato-K y zeolitas.*

*Los procesos descritos afectaron también a los niveles de biocalcarenitas próximos al domo, de tal manera que la calcita originaria recristalizó en grandes placas y se transformó en calcita rica en Mn, Mg y Fe, y en dolomita rica en Fe. Además, la presencia de pirita neoformada en estos niveles calcáreos, junto con la presencia de Fe(II) en la saponita rica en Fe de la formación de Tobas Blancas, sugieren que el medio estuvo bajo condiciones redox de carácter intermedio.*

*Además, la asociación mineralógica descrita en las muestras de las Tobas Blancas cercanas, constituida por feldespato-K neoformado, zeolitas, cristobalita y saponita rica en Fe, es similar a la obtenida en los experimentos de laboratorio para estudiar la estabilidad de la barrera de bentonita, a partir de procesos de interacción entre esmectita y óxidos de Fe, a alta temperatura (300°C).*

*Por lo tanto, si se comparan los procesos observados en los experimentos de laboratorio y en el sistema natural estudiado, con los esperados en la barrera arcillosa de ingeniería de un AGP de RRAA, se puede concluir que el sistema natural de Morrón de Mateo constituye un buen ejemplo de análogo natural del comportamiento térmico y geoquímico a largo plazo de la barrera de bentonita de un AGP de RRAA, después de su clausura.*

# ABSTRACT

## 1. Introduction

*This research was carried out in the framework of the natural analogue programme of a Deep Geological Disposal of high level Radioactive Wastes (DGDR), supported by ENRESA. The study of natural analogue provides very useful information on the long-term behaviour of a radioactive waste geological repository, which cannot be obtained only from laboratory experiments, as they only provide information over the short-term. The disposal of long-lived radioactive nuclear wastes in a deep geological formation is considered by many countries as one of the more suitable and safest solutions to manage these wastes. The safety of these repositories is based on the existence of a succession of superimposed natural and artificial barriers, in order to retain or delay the harmful long-lived radionuclides long enough for substantial radioactive decay/or dilution to occur ( $>10^6$  years). Many of the proposed designs include an engineered bentonite barrier between the steel waste canister and the host rock. However, the isolation role of the bentonite barrier could be altered due to the different long-term degradation processes that could affect the repository after closure, such as the heat generated by the decay of the nuclear wastes and the corrosion of the steel canister. Since these processes are generally very slow under normal conditions of geological stability, the study of clayey natural systems affected by alteration processes can be very useful for determining and understanding those processes that can negatively affect the clayey barrier properties and, therefore, to predict its long-term behaviour.*

*In this context, the Morrón de Mateo bentonite deposit has been studied as a natural analogue of the bentonite barrier behaviour of a DGRD after closure, in relation to the thermal and geochemical effects induced by the radioactive decay of the fission products and the interaction between the corrosion products of the steel canister and bentonite, respectively. Previous studies on this bentonite deposit and the interlayered biocalcarenites suggested that this natural system was affected, after its formation, by a temperature increase and geochemical variations originated by the intrusion of a rhyodacitic volcanic dome, aged between 10.8 and 11.3 Ma. This intrusion affected the Lower Tortonian volcano-sedimentary series (11.6 Ma), consisting of bentonitised pyroclastic layered rocks (White Tuffs formation), biocalcarenite beds and partially bentonitised epiclastic rocks (Mass Flow formation). Moreover, bentonite from deposits located far from the dome has a mineral composition similar to that considered as the candidate bentonite for building the engineered barrier, which would be mainly composed of Al-smectites.*

*The main objectives of this study have been to: a) determine the differences between the distal and proximal samples from the Morrón de Mateo intrusion; b) check whether the differences are due to a transformation process related to the volcanic dome intrusion; c) establish a conceptual model of the transformation processes that affected to this bentonite deposit as a result of the volcanic dome intrusion; and d) evaluate the probable long-term evolution of the smectites from an engineered barrier, taking into account the results obtained from this natural system and comparing with those expected in a geological repository after sealing.*

*To achieve these objectives, a detailed textural, mineralogical, geochemical and crystallochemical study of samples from White tuffs, Biocalcarenites and Mass Flow formation has been carried out. Samples were collected from profiles and boreholes located close and far from the dome in order to establish the appropriate comparisons.*

*For this study X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM), both equipped with X-Ray Energy Dispersive detector (EDX), elemental and isotopic chemical analyses, Infrared (IR) and Mössbauer spectroscopy were used.*

## **2. Results and discussion**

*All samples from White Tuffs formation, both those located far and close to the dome, are composed of 14Å phyllosilicates, plagioclases, quartz, calcite, cristobalite, clinoptilolite, mordenite, K-feldspar and amphiboles, the phyllosilicates being the main phases. Plagioclases, quartz and the amphiboles are inherited minerals from the original pyroclastic material. Concerning K-feldspars, two generations have been identified. The first has been considered as inherited from the original pyroclastic material, whilst the second is neoformed, showing small aggregates of idiomorphic crystals. Cristobalite, mordenite and clinoptilolite are also neoformed minerals and they are frequent and generally associated with smectite. Calcite is generally idiomorphic, fills the pore spaces in the rock and is also a neoformed mineral.*

*However, the mineralogical composition of the <2 µm fraction of the proximal and distal samples show some differences. Smectites from the distal White Tuff samples are Al-montmorillonites, similar to those from other bentonite deposits in the Cabo de Gata region; whereas smectites from proximal samples have a more variable chemical composition, being generally enriched in Fe and Mg with respect to the distal smectites. Therefore, proximal smectites are a mixture of Al-montmorillonites, Fe-rich montmorillonites and beidellites, and Fe-rich smectites with an intermediate composition between beidellite and saponite. The presence of Fe-rich saponite was occasionally detected in some samples. The textural relationships between these smectites suggest that the Fe-rich saponite and smectites with intermediate composition come from the alteration of Al-montmorillonites, through gradual steps, consisting of increasingly Mg and Fe-rich smectites. This transformation process is confirmed when the structural formulae of proximal smectites are plotted on a  $Mg^{VI}$  vs  $(Al+Fe^{3+})^{VI}$  diagram. Thus, a gradual transition from dioctahedral smectites to smectites with an intermediate chemical composition is observed, which tend towards trioctahedral smectites. Besides this, when the structural formulae of dioctahedral smectites are plotted on different binary and ternary diagrams, a continuous range of compositions is observed from the distal to the proximal smectites, the latter being richer in Fe and Mg. In all diagrams, both smectite groups are partially overlapped, although the distal smectites present a prevalence of octahedral charge, whilst the proximal smectites have a charge ranging from octahedral to tetrahedral. These proximal smectites have a higher interlayer charge.*

*Mössbauer data indicate that the  $Fe^{2+}$  content of the proximal smectites is higher than in the distal smectites. Furthermore, the proximal smectites have a much more distorted octahedral environment for  $Fe^{3+}$  than the distal smectites. This fact is probably due to a high substitution of  $Al^{3+}$  by  $Fe^{3+}$ . Only in some samples minor contents of  $Fe^{3+}$  forming oxides, specifically hematites, have been identified. These data corroborate that the Fe obtained by other analytical technics is fundamentally located in the smectite structures and, therefore, this element must be substituting to the octahedral Al.*

*The  $\delta^{18}O$  and  $\delta^2H$  isotopic signatures of the proximal smectites indicate that they were formed or transformed at a temperature range between 55°C and 66°C.*



*On the other hand, distal samples from the Biocalcarenites formation are composed of bioclastic and diagenetic recrystallized calcite, whereas the proximal samples are composed of recrystallized calcite, with more or less Mn, Mg and Fe, and neoformed Fe-rich dolomite. Besides this, the  $\text{MgCO}_3 + \text{MnCO}_3 + \text{FeCO}_3 / \text{CaCO}_3$  ratio of the proximal samples is higher and more variable than in distal samples. The  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  values of these rocks indicate that they interacted with reheated marine waters, and the  $\delta^{18}\text{O}$  values of dolomite show that it was neoformed at a temperature range from approximately 40°C to around 90°C. This temperature range includes the average temperature obtained for smectites.*

*Moreover, the distal samples from the Mass Flow formation are composed of Fe-beidellites and Fe-smectites, with intermediate compositions between beidellite and saponite, all of them related to the ferromagnesian composition of their parent rocks. However, in samples closer to the dome, an ordered interlayer chlorite/smectite, like corrensite, has also been detected. Textural features observed by SEM suggest that this ordered interlayer was formed from the Fe-Mg-rich smectites.*

### **3. Conclusions and analogies with a Deep Geological Disposal of Radioactive Wastes**

*All these results suggest that the Morrón de Mateo natural system could be considered as a good natural analogue of the thermal and geochemical long-term behaviour of the clayey barrier of a DGDR, after closure.*

*Thus, in a DGDR, it would be expected that interaction processes between the Fe(II)/Fe(III) enriched hot fluids and the bentonite barrier would originate the transformation of Al-smectites into a Fe-rich dioctahedral smectite or into phyllosilicates of the serpentine group (berthierine, cronstedtite and odinite), as it has been observed in the laboratory experiments. However, under an intensive or longer interaction process, the neoformation of trioctahedral smectites, such as Fe(II)-rich saponite or dioctahedral nontronite, as a function of the Mg and Fe(II)/Fe(III) activities in the environment, respectively, could be envisaged. Under more intensive conditions, corrensite and Fe-rich chlorite may occur. In these circumstances, significant variations in the properties of the clayey barrier could occur.*

*In the Morrón de Mateo natural system some geochemical and mineralogical processes have occurred that can be considered as analogous to those previously described. Thus, according to the performed study, a conceptual model for the alteration processes that affected the bentonite deposit is proposed, since they could be the result of the interaction between Al-smectites, temperature and geochemical conditions induced by the volcanic intrusion.*

*The first mineralogenetic process that occurred in the White Tuffs of the Morrón de Mateo deposit would be the transformation of volcanic glass, by hydration and cation exchange, into Al-smectites. This transformation took place “in situ” as a result to the interaction between the pyroclastics rocks and seawater. In the case of the Mass Flow formation, the volcanic glass, of more basic composition, would transform into Fe-Mg-rich smectites. After this first process, an incipient propylitic alteration event occurred in the Morrón de Mateo deposit in relation to the volcanic intrusion. This alteration stage produced an increase of temperature in the area and a supply of Fe-Mg (Mn)-rich solutions responsible for the alteration of the biocalcarenites, the pyroclastic and the epiclastic materials, the last two previously bentonitised. This process originated textural, mineralogical and chemical changes in the*

*aforementioned materials. Thus, Al-montmorillonites of the White Tuffs would transform into Fe-Mg-rich montmorillonites and beidellites. Beidellites would transform into Fe-rich smectites with an intermediate composition between beidellite and saponite in places where water/rock interaction processes were more intensive. Finally, these smectites were transformed into Fe-rich saponite and, in minor proportion, into corrensite. This transformation would also cause textural changes, mainly manifested by an increase of the smectite laminae. Silica released during this process would precipitate as cristobalite. Besides, a second generation of K-feldspar and zeolites probably were formed.*

*The same alteration processes affected the White Tuffs and Mass Flow formations also affected the Biocalcarenites formation closer to the dome. Therefore, the original calcite recrystallised into large plates and was transformed into Mg-Fe-Mn-rich calcite and Fe-rich dolomite. Furthermore, the existence of neoformed pyrite in these calcareous materials, as well as the presence of Fe (II) in the Fe-rich saponite from the White Tuffs formation, suggest that in the natural system transitional redox conditions prevailed.*

*Besides this, the mineralogical association of samples from proximal White Tuffs, consisting of neoformed K-feldspar, zeolites, cristobalite and Fe-rich saponite, is similar to that obtained in laboratory experiments performed to study the stability of the bentonite barrier, involving smectite and Fe-oxides at 300°C.*

*Therefore, when the processes observed in the laboratory experiments and those deduced from the studied natural system are compared with the processes expected in the engineered barrier of a radioactive waste disposal, it can be concluded that the Morrón de Mateo natural system may be considered a good natural analogue for the long-term thermal and geochemical behaviour of the clayey barrier of a DGDR after closure.*

## **ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS**



## ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

<b>AGP:</b>	Almacenamiento Geológico Profundo
<b>AO:</b>	Agregado Orientado
<b>AON:</b>	Agregado Orientado Normal
<b>AO+EG:</b>	Agregado Orientado solvatado con Etilenglicol
<b>AO+550°C:</b>	Agregado Orientado calentado a 550° C durante una hora
<b>ATD:</b>	Análisis Térmico Diferencial
<b>ATG:</b>	Análisis Térmico Gravimétrico
<b>CIEMAT:</b>	Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas
<b>C.T.:</b>	Carga Tetraédrica
<b>DRX:</b>	Difracción de Rayos X
<b>EDX:</b>	Energías Dispersivas de Rayos X
<b>EEA-PAI:</b>	Espectrometría de Emisión Atómica con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo
<b>EEAL:</b>	Espectrometría de Emisión Atómica con Llama
<b>EMIT:</b>	Espectrómetro de Masas con fuente de Ionización Térmica
<b>ENRESA:</b>	Empresa Nacional de Residuos Radioactivos Sociedad Anónima
<b>IRTF:</b>	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier
<b><math>I_{002}/I_{003}</math>:</b>	Relación entre las intensidades de las reflexiones 002 y 003 de la esmectita
<b>LCM:</b>	Línea de la Calcita Meteórica
<b>Ma:</b>	Millones de años
<b>MEB:</b>	Microscopía Electrónica de Barrido
<b>MEB-FEG:</b>	Microscopía Electrónica de Barrido con cañón de emisión de campo (Field Emission Gun)
<b>MET:</b>	Microscopía Electrónica de Transmisión
<b>n:</b>	Número de muestras
<b>p. c. u.:</b>	Por celdilla unidad
<b>R:</b>	Coefficiente de correlación
<b>RRAA:</b>	Residuos Radiactivos de Alta Actividad





## **1. INTRODUCCIÓN**



# 1. INTRODUCCIÓN

Los programas de Almacenamiento Geológico Profundo (AGP) de Residuos Radiactivos de Alta Actividad (RRAA) consideran un sistema de almacenamiento formado por una serie de barreras para aislar el residuo de la biosfera, entre las que se encuentra la barrera de arcilla, que en el modelo español estaría constituida por bloques de bentonita compactada, que se colocarían rodeando los contenedores de los RRAA, que pueden ser de acero inoxidable, acero al carbono, aleaciones de Ti, cobre, y las aleaciones de cobre, según el modelo conceptual que se considere. Las funciones que ejercería dicha barrera arcillosa pueden verse alteradas por la acción de distintos procesos, como son, su hidratación total, el incremento de la temperatura y la corrosión del contenedor, procesos que originarían importantes cambios físico-químicos en el sistema, y entre los que cabe citar el aumento de Fe (II)/Fe (III) en el medio, si se considera que el contenedor es de acero inoxidable o al carbono. Estos cambios en las características fisicoquímicas iniciales, que se producirían después de la clausura del AGP, podrían originar la transformación de la esmectita de la bentonita en otros minerales de la arcilla, afectando así a las propiedades físico-químicas y físico-mecánicas de la barrera de arcilla. En este sentido, los procesos de interacción esmectita/agua/Fe se están simulando en los laboratorios, pero los resultados no pueden extrapolarse a la escala del tiempo necesario para asegurar la viabilidad de un AGP, estimado entre  $10^6$ - $10^7$  años. Por esta razón, los sistemas naturales afectados por procesos de alteración semejantes pueden ser de gran utilidad para ayudar a predecir el comportamiento, a largo plazo, de un AGP de RRAA. En este contexto se ha estudiado el yacimiento de bentonita de Morrón de Mateo, como análogo natural del efecto térmico y geoquímico que se prevé tendrá lugar en la barrera de arcilla de un AGP de RRAA después de su clausura, por el decaimiento radiactivo de los productos de fisión y la corrosión del contenedor. Dicho yacimiento ha estado sometido a un incremento de temperatura y a variaciones en el medio geoquímico por la acción de la intrusión de un domo volcánico.

## 1. 1. EL MODELO CONCEPTUAL DEL AGP DE RRAA

El AGP está considerado actualmente en muchos países de nuestro entorno (p. e. Suecia, Finlandia, Francia) como una de las soluciones más seguras y viables para la gestión final de los RRAA. Esta solución está fundamentada en la capacidad de aislamiento y confinamiento

de las formaciones geológicas, siempre que éstas reúnan las características apropiadas de estabilidad, potencia, estanqueidad (ausencia de vías preferentes de migración para los radionucleidos) y capacidad de retención. Las principales formaciones geológicas consideradas como más apropiadas por los países necesitados de almacenar sus residuos radiactivos son las siguientes: las formaciones graníticas (España, Finlandia, Suecia, Canadá), las arcillosas (Francia, Suiza, Bélgica), las volcánicas en medio subsaturado en agua (Estados Unidos) y las formaciones salinas (Alemania, Estados Unidos).

Con el fin de asegurar el confinamiento y la estanqueidad del AGP en relación al medio geológico elegido para su construcción, el modelo para aislar los RRAA contempla la colocación de un sistema de barreras de ingeniería o sistema multibarrera entre los contenedores de los RRAA y la formación geológica hospedante. Cada una de las barreras va a imponer unas condiciones de aislamiento y retardo específicas, cuyo resultado final será evitar el impacto, no deseable, de los RRAA sobre el hombre y el medio ambiente. Este sistema de barreras está constituido principalmente por: i) la forma fisicoquímica del residuo; ii) el contenedor metálico y iii) la barrera de arcilla. La primera barrera se refiere a que los RRAA pueden estar bien como combustible gastado o como residuo vitrificado, en ambos casos con baja solubilidad, dadas las condiciones reductoras previsibles en el interior del AGP. La segunda barrera, cuya función es albergar a los RRAA, permite la operación de su transporte y almacenamiento en el AGP. Este contenedor debe ser resistente a la corrosión, tener una dureza adecuada, disipar bien el calor y ser estable frente al calor y la radiación generada por el decaimiento de los RRAA. El material que se considera en España, concretamente por la Empresa Nacional que gestiona los RRAA (ENRESA), es el acero al carbono, material considerado también por Suecia, Suiza y Japón. Sin embargo, otros países han considerado el acero inoxidable (USA y Rusia), las aleaciones de Ti (Canadá y Reino Unido), el cobre y las aleaciones de cobre (Suecia, Finlandia y Canadá) (Astudillo, 2001). La tercera barrera, que es uno de los componentes fundamentales del sistema multibarrera del AGP, estaría constituida, en el concepto español, por bloques de arcilla compactada con una densidad seca de  $1.65 \text{ g/cm}^3$  (ENRESA, 2000; Villar, 2000). Estos bloques se colocarían formando anillos concéntricos, de 70 cm de espesor, alrededor del contenedor cilíndrico de los RRAA. Esta barrera arcillosa separaría el contenedor metálico de la formación geológica hospedante, que es la cuarta barrera del sistema o barrera natural (Figura 1.1). La arcilla universalmente aceptada por sus propiedades químicas, físico-químicas y físico-mecánicas,

como se explicará más adelante, es la bentonita, constituida esencialmente por minerales de la arcilla del grupo de las esmectitas.

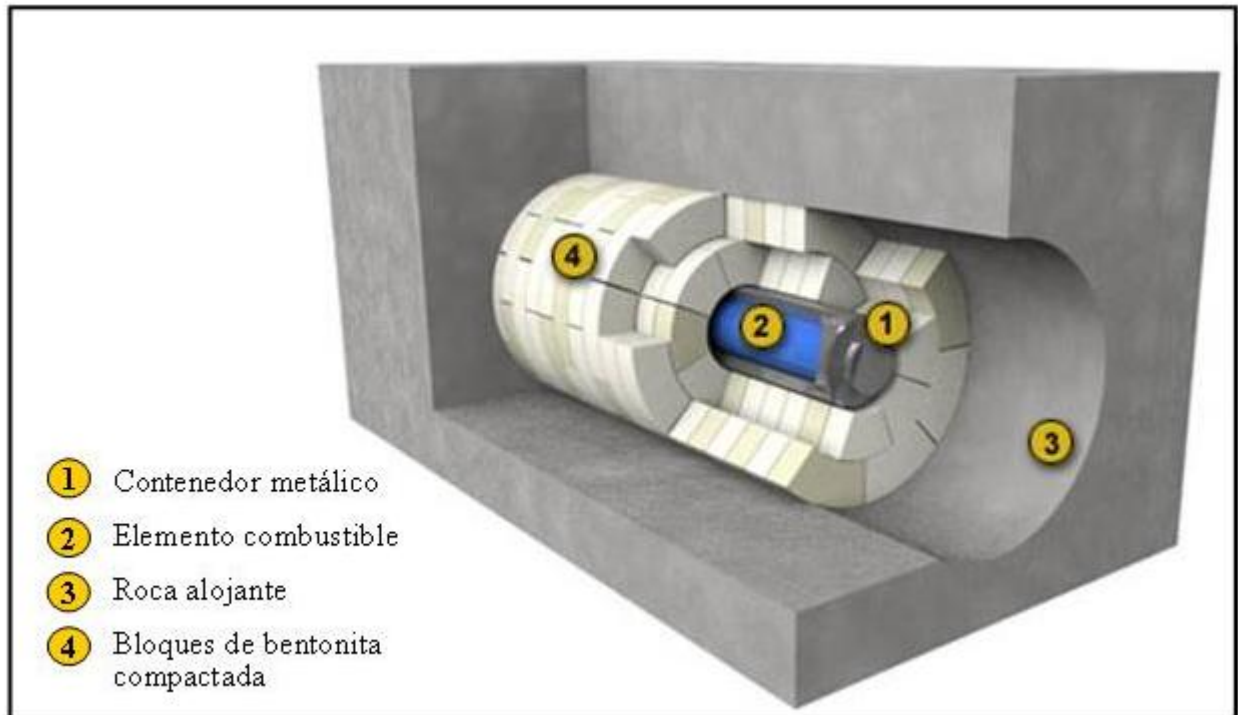


Figura 1.1. Esquema del modelo del almacenamiento geológico profundo de RRAA, en el que se representan los componentes del sistema de barreras.

Del sistema multibarrera descrito, aquí interesa la tercera de ellas o barrera arcillosa de ingeniería, que se describe detalladamente en el apartado siguiente.

## 1.2. LA BARRERA ARCILLOSA DE INGENIERÍA

Como se ha dicho en el apartado 1.1., el material arcilloso más aceptado para la fabricación de la barrera de ingeniería es del tipo bentonítico, constituido esencialmente por minerales de la arcilla del grupo de las esmectitas, aunque también se considera la bentonita mezclada con otros componentes, como granito, cuarzo y zeolitas. Por ello, parece conveniente resumir las principales características estructurales de las esmectitas, así como sus propiedades físico-químicas y físico-mecánicas más relevantes.

### 1.2.1. La esmectita: estructura, propiedades y funciones en la barrera arcillosa de ingeniería

La esmectita es un filosilicato con estructura de tipo 2:1, es decir, con láminas constituidas por dos capas de tetraedros y una capa octaédrica con unidades tipo  $\text{MO}_4(\text{OH})_2$ , en la que M es un catión divalente o trivalente (Figura 1.2). Estas tres capas forman, en su conjunto, una estructura tipo Tetraedro-Octaedro-Tetraedro (TOT). Las esmectitas, de acuerdo con el catión de la capa octaédrica se clasifican en dioctaédricas y trioctaédricas. En las esmectitas dioctaédricas los cationes de la capa octaédrica son trivalentes, principalmente  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ , mientras que en las trioctaédricas son divalentes, principalmente  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$  (Figura 1.2; Tabla 1.1). Sin embargo, en la capa tetraédrica de ambos tipos de esmectitas el Si está sustituido frecuentemente por  $\text{Al}^{3+}$  y, ocasionalmente, por  $\text{Fe}^{3+}$ .

En la capa octaédrica de las esmectitas dioctaédricas se pueden producir, además, sustituciones de algunos de los cationes trivalentes por otros divalentes, e incluso la sustitución de uno divalente (Mg) por otro monovalente (Li). Teóricamente, estas sustituciones podrían originar la transformación de una esmectita dioctaédrica en otra trioctaédrica, aunque estas transformaciones han sido y siguen siendo objeto de controversia (Weaver y Pollard, 1973; Grauby *et al.*, 1993; 1994). Además, dichas sustituciones, junto con la presencia de vacantes en la capa octaédrica, denominadas defectos estructurales, originan un exceso de carga negativa en la superficie basal de la láminas estructurales de dichas esmectitas, que está comprendido entre 0.4 y 1.2 por celda unidad (p.c.u.), calculada sobre la base de  $\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ . De acuerdo con el origen de este exceso de cargas negativas, es decir si es debido a las sustituciones en la capa tetraédrica u octaédrica, las esmectitas se clasifican, según Güven (1988), en distintos tipos o especies que están recogidas en la Tabla 1.1. Por último, este exceso de carga negativa se compensa mediante la entrada de cationes mono y/o divalentes, como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  y  $\text{H}^+$ , en el espacio interlamilar, los cuales se encuentran hidratados y son fácilmente intercambiables cuando la esmectita interacciona con soluciones ricas en otro catión.

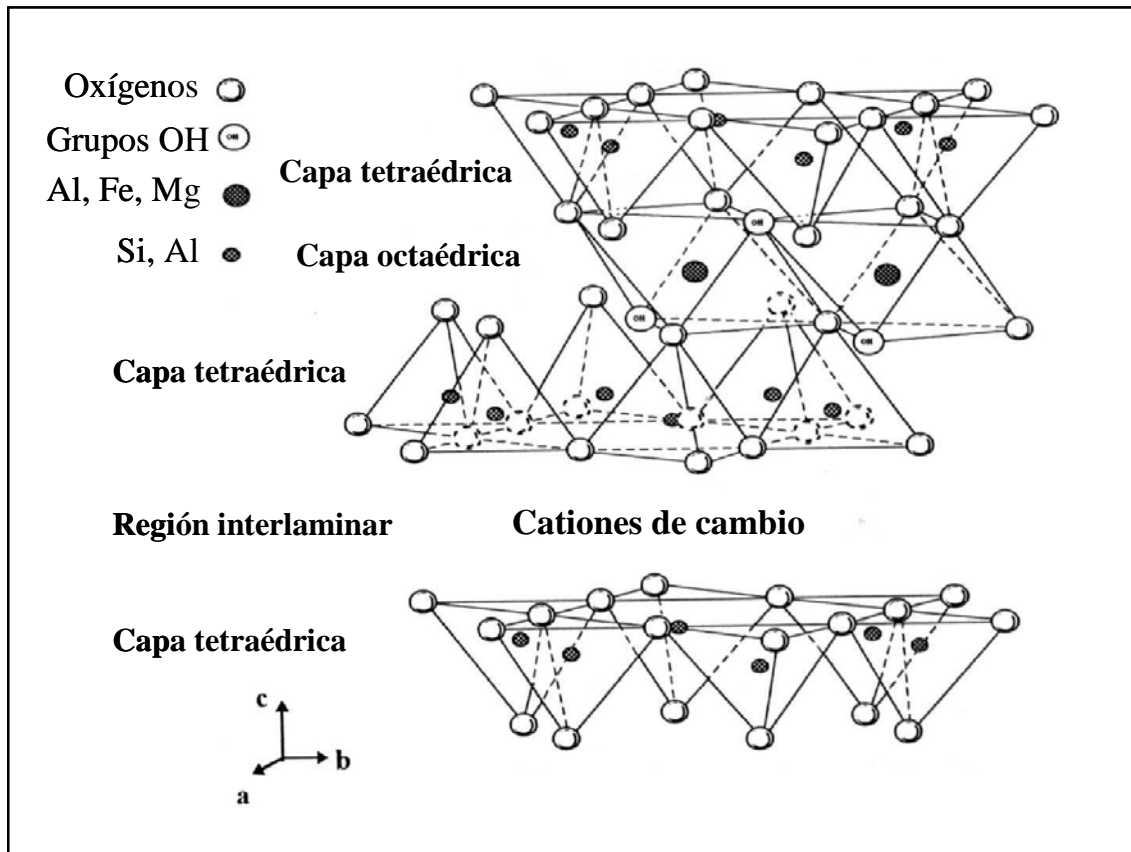


Figura 1.2. Representación ideal de una unidad estructural de esmectita en la que se observa la lámina constituida por dos capas de tetraedros y una capa de octaedros, así como el espacio interlaminar en el que se sitúan los cationes de cambio (Grim, 1968).

Tabla 1.1. Clasificación de las esmectitas (Güven, 1988).

Carga predominante	Esmectitas dioctaédricas		Esmectitas trioctaédricas	
	Catión octaédrico predominante	Tipo de esmectita	Catión octaédrico predominante	Tipo de esmectita
Octaédrica	Al <sup>3+</sup>	Montmorillonita	Mg <sup>2+</sup>	Estevensita
			Mg <sup>2+</sup> (Li <sup>+</sup> )*	Hectorita
Tetraédrica	Al <sup>3+</sup>	Beidellita	Mg <sup>2+</sup>	Saponita
	Fe <sup>3+</sup>	Nontronita		

\*: Situación más frecuente del catión octaédrico.

Las características estructurales y cristaloquímicas de las esmectitas confieren a las bentonitas unas propiedades hidráulicas, mecánicas, geoquímicas, térmicas y de estabilidad de gran importancia para las funciones que deben desempeñar en la barrera arcillosa de un AGP. Así, estas arcillas, en las condiciones a las que estarían sometidas en un AGP después de su clausura, deberían comportarse de la siguiente manera: i) protegiendo al contenedor de las deformaciones mecánicas que se produjeran en la barrera geológica del AGP; ii) retardando



durante largos periodos de tiempo la migración de radionucleidos que puedan liberarse del sistema combustible-contenedor; iii) minimizando el acceso del agua al contenedor y al residuo, mediante el sellado, por sus propiedades de hinchamiento, de las fracturas generadas durante la excavación del AGP; iv) incorporando en la estructura de la esmectita los elementos disueltos en las aguas intersticiales, dada su alta capacidad de intercambio catiónico; v) asegurando un rango de composición química estable del agua subterránea en contacto con el contenedor; y vi) disipando el calor producido por la desintegración radiactiva de los RRAA y el gas generado en la corrosión de los contenedores.

### **1.2.2. Evolución previsible del comportamiento a largo plazo de la barrera arcillosa de ingeniería en un AGP**

Entre las funciones fundamentales que debe ejercer la barrera arcillosa de ingeniería está la de garantizar la estabilidad, a largo plazo, del contenedor de los RRAA y, en el peor de los casos; si se produjera la corrosión de éste, retardar la migración de los radionucleidos que se liberaran del combustible gastado hacia el medio geológico y la biosfera. Este caso se produciría cuando el agua subterránea entrara en el AGP y la arcilla de la barrera comenzara a saturarse en agua. Este hecho produciría el hinchamiento de la bentonita y, por consiguiente, el sellado de las zonas perturbadas por la excavación de la roca almacén. Una vez que la bentonita estuviera totalmente saturada, proceso que duraría aproximadamente entre  $10^3$ - $10^4$  años (ENRESA, 1997), el agua se pondría en contacto directo con el contenedor de los RRAA, que en el diseño español sería de acero al carbono. En este caso, el agua empezaría a reaccionar con el Fe del contenedor iniciándose la corrosión del mismo y originándose magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), oxihidróxidos-Fe o siderita ( $\text{FeCO}_3$ ), así como la producción de  $\text{H}_2$ , dependiendo de las condiciones fisicoquímicas que prevalecieran en el sistema (Astudillo, 2001). En cualquier caso, parece muy probable que en el medio así deteriorado coexistan Fe(II) y Fe(III), lo que indicaría la existencia en el medio de unas condiciones redox intermedias.

Por otra parte, según la modelización del sistema español de AGP, se estima que la temperatura en la interfase entre el contenedor y la barrera de arcilla sería aproximadamente de unos  $100^\circ\text{C}$ , transcurridos los 100 primeros años después de almacenarse los RRAA. Sin embargo, la temperatura en el contacto entre la barrera y el medio geológico hospedante, sería de unos  $70^\circ\text{C}$  (ENRESA, 1997).

De acuerdo con este modelo conceptual de degradación, los productos ferruginosos de corrosión del contenedor de acero, fundamentalmente los de Fe(II), en presencia de agua y a las temperaturas estimadas, podrían interaccionar con las esmectitas de la barrera de ingeniería, produciéndose, probablemente, cambios en las características cristaloquímicas de dichas esmectitas. En función de la intensidad de esta interacción esmectita/agua/Fe(II)/Fe(III), las propiedades de las bentonitas podrían verse afectadas negativamente, dejando de desarrollar las funciones para las cuales habrían sido seleccionadas, y que se han descrito anteriormente.

Dado que las esmectitas universalmente aceptadas para la fabricación de la barrera de ingeniería son las dioctaédricas del tipo montmorillonita, las transformaciones previsibles en las condiciones químicas y físico-químicas mencionadas serían la transformación de la montmorillonita en: i) una montmorillonita o beidellita rica en Fe; ii) saponita rica en Fe(II) o nontronita, en función de las actividades de Mg y Fe(II)/Fe(III) en el medio, respectivamente; iii) filosilicatos del grupo de las serpentinas, como bertierina, cronstedita y odinita; iv) interestratificado clorita/esmectita del tipo corrensita; y v) en condiciones extremas, en cloritas ricas en Fe (Lantenois, 2003; Guillaume *et al.*, 2003; 2004; Wersin *et al.*, 2007, Joudin-Caumon *et al.*, 2010). Sin embargo, estas transformaciones no sólo dependen de las condiciones químicas y físico-químicas del medio, sino también del tiempo de interacción entre las cuatro fases mencionadas: esmectita/agua/Fe(II)/Fe(III). Es por ello que el estudio de este tipo de transformaciones en el medio natural está sirviendo para modelar y predecir el comportamiento, a largo plazo, de la barrera de ingeniería en el caso de que el AGP se degradara por el paso del tiempo. Actualmente, los sistemas naturales en los que se observan o pueden deducirse estas transformaciones, las condiciones en las que se produjeron y, en la medida de lo posible, el tiempo que se empleó para producirlas, son los que se han venido llamando Análogos Naturales.

### **1.2.3. Antecedentes sobre la interacción esmectita/hierro en condiciones experimentales de laboratorio**

La necesidad de disponer de datos cuantitativos para alimentar a los modelos de predicción del comportamiento a largo plazo de la barrera arcillosa de ingeniería, así como para comparar con los datos procedentes del estudio de los análogos naturales, dio lugar a que se potenciara la investigación en el laboratorio de los procesos de interacción

arcilla/agua/metales previsible en un AGP, pero forzando las condiciones fisicoquímicas, especialmente la temperatura. El hecho de forzar la temperatura de reacción tiene como finalidad el cubrir la variable tiempo, solamente deducible de los procesos que tienen lugar en sistemas naturales análogos. De esta manera, se ha considerado conveniente resumir aquí los principales resultados obtenidos a partir de los experimentos de laboratorio, con el fin de compararlos con las observaciones y datos obtenidos en el sistema natural análogo de Morrón de Mateo.

Los experimentos llevados a cabo por Lantenois (2003) sobre la interacción de distintos tipos de esmectitas dioctaédricas con óxidos-Fe, en unas condiciones de baja proporción sólido/líquido y a una temperatura de 80°C durante 45 días, dieron como resultado la disolución de la esmectita y la formación de magnetita, cronstedita, que es un filosilicato 1:1 rico en Fe, del grupo de las serpentinas, así como un gel de silicato de Fe. Este autor argumentó que la reacción de transformación depende del contenido en Fe<sup>3+</sup> octaédrico de la esmectita inicial y de la carga tetraédrica.

Por su parte, Guillaume *et al.* (2003) realizaron experimentos de interacción entre montmorillonita y Fe metálico a una temperatura de 300° C, lo que dio lugar a diversos cambios mineralógicos. Así, la montmorillonita se transformó en saponita rica en Fe y clorita, y se formaron nuevas fases como feldespatos, cuarzo, y zeolitas. Sin embargo, se neoformaron muy pocos minerales interestratificados del tipo clorita/esmectita, tal y como ocurre en los procesos de transformación de saponita a clorita en sistemas naturales, (Beaufort y Meunier, 1994; Bettison-Varga y Mackinnon, 1997). Según Guillaume *et al.* (2003), este hecho probablemente es debido a la elevada temperatura experimental, que inhibió la formación de dichos interestratificados. Además, Guillaume *et al.* (2004) llevaron a cabo experimentos de interacción entre montmorillonita y óxidos de Fe a 80°C y a 300°C. Los resultados demostraron que la esmectita era estable a 80° C durante el tiempo del experimento; mientras que a 300°C se produjo la formación de saponita rica en Fe, cuarzo (cristobalita), feldespato y zeolitas. Según estos autores, la transformación de montmorillonita en nuevas fases arcillosas pobres en Si, produce una liberación de éste, precipitando como cristobalita.

Perronet (2004) estudió la estabilidad de dos bentonitas con distinta composición, denominadas MX-80 (bentonita sódica de Wyoming) y FoCa7 (constituida principalmente

por un interestratificado esmectita/caolinita), en presencia de Fe metal. Los resultados indicaron, por un lado, que la bentonita MX-80 era bastante estable, debido a la presencia de sulfuros, ya que inhiben la reactividad Fe-Si-Al; y por otro, que la montmorillonita FoCa7 se transformó, en el plazo de un mes y a 80°C, en minerales a 7 Å, del grupo de las serpentinas. Estos autores concluyeron que, a unas condiciones experimentales equivalentes, el grado de avance de la reacción de interacción Fe/arcillas depende de la naturaleza del filosilicato implicado; por lo que, la reactividad de la interfase Fe/barrera arcillosa sería mayor si ésta estuviese formada por esmectitas-Al dioctaédricas, del tipo montmorillonita.

Wilson *et al.* (2006) realizaron dos series de experimentos sobre la estabilidad de la montmorillonita en presencia de Fe metal y óxidos de Fe, a diferentes temperaturas y composiciones de los fluidos. En la primera serie, a 250°C y con una solución de NaCl, la montmorillonita se transformó en esmectita rica en Fe (II), del tipo saponita, cuando el Fe se añadió como Fe metal. En la segunda, a 80°, 150° y 250°C y con una solución de FeCl<sub>2</sub>, se observó la alteración de la esmectita a bertierina, pero solamente a 250° C. Los experimentos indicaron que puede haber una pérdida en la capacidad de hinchamiento de la bentonita, si la montmorillonita se altera a una arcilla rica en Fe, en el contacto bentonita-contenedor.

Jodin-Caumon *et al.* (2010) estudiaron el efecto de un gradiente térmico sobre la esmectita en contacto con Fe metálico. Los resultados indicaron que, a 300°C, la esmectita se transformó a clorita; mientras que a temperaturas más bajas, aunque se produjo una transformación menor, la esmectita se enriqueció en Fe y se formaron cuarzo, sílice amorfa y albita. Además, en dichos experimentos observaron la difusión, en función de la temperatura, de los distintos elementos químicos, especialmente del Mg, que migró hacia las zonas más calientes.

Mosser-Ruck *et al.* (2010) estudiaron la transformación de la esmectita dioctaédrica en contacto con Fe metal, teniendo en cuenta los efectos de la temperatura, el pH, y la proporción Fe/arcilla y líquido/arcilla. Los resultados indicaron que a temperaturas menores de 150°C y a altas proporciones de líquido/arcilla y Fe/arcilla se favorecía la formación de minerales del grupo de la serpentina (bertierina, odinita, cronstedita); mientras que a una temperatura de 300°C y con una proporción Fe/arcilla = 0.1, la esmectita dioctaédrica se transformó en una saponita rica en Fe y en clorita. Además se formaron feldespatos y zeolitas.

Por último, en el marco del proyecto NF-PRO (Sneyers, 2008) también se han llevado a cabo distintos experimentos de interacción entre bentonita y Fe. Milodowski *et al.* (2009) realizaron, en el marco de este proyecto, experimentos de interacción bentonita/Fe, utilizando celdas en condiciones anaeróbicas y a 50°C. Los resultados indicaron un enriquecimiento de la arcilla en Fe, aunque no se observó la formación de óxidos y oxihidróxidos de Fe. Además, las observaciones mediante DRX en el AO+EG mostraron un ligero incremento en la relación  $I_{002}/I_{003}$  de la montmorillonita, lo cual se explicó como debido a una pequeña sustitución del Al por el Fe en la capa octaédrica. Según estos autores, este hecho podría indicar etapas tempranas de la transformación de montmorillonita a una esmectita dioctaédrica rica en Fe del tipo nontronita. Como resultado de esta transformación, se produjo una disminución de la capacidad de cambio catiónico, además de una reducción de su capacidad de retracción al desecarse la arcilla, sugiriendo una pérdida de su capacidad de hinchamiento.

Por otro lado, Torres (2011), también en el marco del proyecto NF-PRO, realizó una serie de experimentos encaminados a estudiar: a) los productos de corrosión generados en la interfase contenedor/bentonita; b) la interacción de estos productos con la barrera de bentonita; y c) los posibles cambios en las propiedades de la arcilla. Los experimentos fueron realizados en batch y en celdas pequeñas, en unas condiciones lo más parecidas a las esperadas en un AGP de RRAA. Para ello, la citada autora utilizó, primero, Fe en polvo y placas de acero al carbono junto con bentonita insaturada en un ambiente aeróbico, con el fin de simular las condiciones iniciales de la post-clausura del AGP, y después, los mismos componentes metálicos y bentonita saturada, en condiciones reductoras, con el fin de conocer la evolución del sistema AGP, después de su clausura. En el primer caso se observó un pequeño enriquecimiento en Fe en la bentonita, con la formación de nanopartículas de óxidos de Fe asociadas a la montmorillonita. Además se detectaron fases de FeOOH precipitadas a distancias mayores de 8 mm, indicando que el Fe pudo moverse a través de los bloques de la bentonita compactada. En el segundo caso, cuando se agregó Fe en polvo, se observó la precipitación de una costra de óxidos de Fe, en el caso del experimento en batch, y de hidróxido ferroso cuando el experimento fue en celdas. Además, no se observó la transformación de la montmorillonita en otras fases ricas en Fe, probablemente debido a la corta duración del experimento (2 años) y a la baja temperatura del mismo (25, 50 y 100°C). No obstante, se observó un ligero decrecimiento en los valores de la capacidad de cambio catiónico y en la capacidad de hinchamiento, así como un incremento de la superficie específica y de la microporosidad.

Por lo tanto, a partir de los resultados obtenidos en los experimentos de laboratorio se puede concluir que la naturaleza de los productos de las reacciones de interacción esmectita/Fe depende de las condiciones experimentales (temperatura, proporción Fe/arcilla, líquido/arcillas, composición de los fluidos, forma del Fe) y del tipo de arcilla inicial. En líneas generales, si la esmectita reacciona con Fe metal a 300°C, el resultado es una saponita rica en Fe y una clorita. Además, se forman cuarzo, feldespatos y zeolitas, como subproductos de la reacción. A temperaturas más bajas se forman esmectitas dioctaédricas ricas en Fe y filosilicatos 1:1 del grupo de las serpentinas, formándose, además, magnetita como subproducto de reacción.

## 1.3. LOS ANÁLOGOS NATURALES

### 1.3.1. El conocimiento por analogía

La evaluación del comportamiento a largo plazo de un AGP de RRAA no puede hacerse solamente a partir de las investigaciones realizadas en un laboratorio (Petit, 1992; Miller *et al.*, 1994), ya que las escalas espaciales y temporales son pequeñas, por lo que la representatividad y transferibilidad de los datos es limitada. Por ello, se han desarrollado distintos métodos de investigación que incluyen, además de los ensayos en los laboratorios, los estudios de análogos naturales, que pueden aportar información sobre procesos que pudieran ocurrir en el AGP y predecir sus efectos a largo plazo, así como validar los modelos formulados en el laboratorio. Entre estas dos etapas de investigación se sitúa la denominada de ensayos o experimentos *in situ*, que se desarrollan en laboratorios subterráneos, en los que se realizan estudios sobre el funcionamiento del sistema AGP a escala espacial y en condiciones experimentales reales, pero no a escala temporal, pese a desarrollarse ensayos de muchos años de duración.

Aunque el campo de investigación de los análogos naturales ha crecido rápidamente en los últimos 30 años y su aplicación se ha extendido desde los residuos radiactivos (Chapman *et al.*, 1991; Duerden *et al.*, 1992; Cramer y Smelie, 1994; Rivas *et al.*, 1997; Pusch *et al.*, 1998; Gauthier-Lafaye *et al.*, 2000; Blomqvist *et al.*, 2000; Arcos *et al.*, 2004; Pérez del Villar *et al.*, 2005a) hasta el almacenamiento de residuos industriales (Côme y Piantone, 2002) y los gases

de efecto invernadero (Magoon y Dow, 1994; Cook *et al.*, 2000; Pearce *et al.*, 2004; Pérez del Villar *et al.*, 2008; Prado, 2011; Prado y Pérez del Villar, 2011; Rodrigo-Naharro *et al.*, 2012), no existe todavía consenso sobre su utilidad, ya que se argumenta que el método analógico de conocimiento no es un verdadero método científico y que, por lo tanto, la información que se deriva del estudio de los análogos naturales es cuestionable (Petit, 1992). Esta desconfianza proviene de las connotaciones negativas del razonamiento por analogía, ya que está asociado con la idea de que la información que aporta es vaga y ambigua, en contraste con la derivada de los métodos inductivos y deductivos, sobre los que se fundamenta la ciencia. Sin embargo, en opinión de algunos investigadores, entre los métodos inductivo, deductivo y analógico no existe un límite neto (Petit, 1992). Además, argumentan que el método analógico es un proceso clave en el descubrimiento científico, ya que numerosos estudios han demostrado que la analogía es uno de los procesos mentales más importantes que han llevado a los investigadores a descubrimientos relevantes y a la elaboración de modelos y teorías idóneos (Holton, 1975; Bawden, 1986; Root-Bernstein, 1988; Garfield, 1989). En este mismo sentido, R. C. Ewing (en Petit, 1992), parafraseando la famosa sentencia de Hutton: *“el presente es la llave del pasado”*, y que dio origen al método del conocimiento geológico, dijo que: *“el pasado es también la llave del futuro”*. Esta última sentencia, aplicada a nuestros objetivos, hay que entenderla en el siguiente sentido: *“nuestra habilidad para predecir el comportamiento más probable de un AGP de cualquier tipo de residuo industrial contaminante debe ser evaluada de acuerdo con nuestra capacidad de explicar completamente cualquier proceso geológico pasado”*.

Otro punto en contra de la aplicación del estudio analógico a sistemas naturales es que los resultados que se obtienen suelen ser de carácter cualitativo, mientras que para establecer modelos de predicción del comportamiento de un AGP son necesarios datos cuantitativos. Esto es debido a que en un sistema natural las condiciones de contorno están generalmente mal definidas, lo que da lugar a incertidumbres sobre la validez de los datos medidos o deducidos (Petit, 1992). Sin embargo, para la construcción de un modelo de predicción también se necesita información cualitativa que permita la organización estructural y jerárquica de los procesos, para introducir después los datos cuantitativos de aquellos procesos incluidos en el modelo.

Consecuentemente, el razonamiento por analogía juega un papel importante en la investigación científica, tal y como se ha reconocido en numerosos estudios sobre historia y

sociología de la ciencia. Así, dado que ciertas demostraciones no pueden hacerse directamente, sino mediante razonamientos deductivos, la analogía no tiene por qué entrar en competición con el razonamiento científico normal. Por el contrario, es el medio para obtener información cualitativa y, ocasionalmente, cuantitativa de sistemas complejos y equivalentes a otros no disponibles, como por ejemplo los almacenamientos de RRAA, de residuos industriales tóxicos o de CO<sub>2</sub>. Igualmente, el razonamiento por analogía es de gran utilidad para la predicción del comportamiento de dichos almacenamientos a plazos de tiempo inaccesibles en los ensayos en laboratorios convencionales y en los experimentos *in situ* en laboratorios subterráneos.

### 1.3.2. El concepto de análogo natural

La primera definición del término análogo natural se debe a Côme y Chapman (1986), quienes lo definieron como: *la existencia de materiales o procesos semejantes a los esperados en un determinado AGP de residuos*. Esta definición ha evolucionado a medida que el uso de los análogos naturales para el desarrollo y validación de los modelos del comportamiento de un AGP de RRAA ha ido creciendo. Así, McKinley (1989) consideró que lo esencial de los análogos naturales es que permitieran *validar los modelos conceptuales o matemáticos y no un aspecto particular de sistema natural*.

En los últimos años se ha realizado un gran esfuerzo en el estudio de los análogos naturales para apoyar la evaluación del comportamiento de un AGP, mediante el desarrollo y comprobación de modelos, encaminados a la evaluación de la seguridad a largo plazo. En este sentido, todos los tipos de estudios sobre la seguridad contribuyen a formar una idea global del comportamiento de un AGP para quienes tienen que tomar decisiones sobre la gestión de los residuos.

Hasta la fecha, los estudios de análogos naturales del AGP de RRAA se han realizado sobre un amplio número de sistemas naturales, entre los que se incluyen yacimientos de elementos radiactivos y tierras raras (Chapman *et al.*, 1991; Duerden *et al.*, 1992; Cramer y Smelie, 1994; Rivas *et al.*, 1997; Pérez del Villar *et al.*, 2005a), reactores naturales de fisión (Gauthier-Lafaye *et al.*, 2000) y yacimientos de materiales arcillosos en los que se han observado procesos de alteración posteriores a su formación (Yusa *et al.*, 1991; Pusch y



Karnland, 1988; Bouchet *et al.*, 2001; Pellegrini *et al.*, 2001; Fernández, 2003; Arcos *et al.*, 2004; Pérez del Villar *et al.*, 2005b; 2006).

Por otra parte, dado que no siempre es fácil encontrar un sistema natural completo que reúna todas las características que presenta un AGP de RRAA; es decir, que contenga el material análogo al combustible gastado, al contenedor, a la barrera arcillosa de ingeniería, a la barrera geológica e incluso la profundidad del sistema AGP, los estudios por analogía se han tenido que centrar en aquellos sistemas naturales que presentaran, al menos, una parte análoga de alguno de los componentes del AGP, e incluso en algún sistema natural donde se observara uno o varios procesos físicos, fisicoquímicos, fisicomecánicos o geoquímicos análogos a los que pudieran producirse en un AGP de RRAA después de su clausura.

### **1.3.3. La percepción de los estudios sobre análogos naturales**

Chapman *et al.* (1984) consideraron que muchos de los estudios sobre análogos naturales enfocados a evaluar el comportamiento a largo plazo de un AGP de RRAA eran meras extensiones de investigaciones geológicas y geoquímicas de sistemas naturales, sin conexión alguna con el diseño de un AGP o con la validación de un modelo del comportamiento del mismo después de su clausura. Así, algunas de las investigaciones sobre análogos naturales se iniciaron con el objetivo de aprender más sobre la evolución potencial de un almacenamiento, pero frecuentemente la verdadera filosofía era intentar interpretar un sitio determinado como un análogo global de un almacenamiento, considerado en su conjunto. Sin embargo, esta aproximación era inadecuada ya que como se ha dicho, análogos naturales de un AGP, considerado en su totalidad, no existen. Incluso aquellos sistemas que puedan considerarse como más parecidos a cualquier tipo de almacenamiento de residuos, difieren de éstos en que las condiciones de contorno son generalmente distintas y pobremente delimitadas, si se comparan con las de un sistema concreto de almacenamiento. Consecuentemente, la información generada por estos estudios ha sido generalmente más cualitativa que cuantitativa y las condiciones de contorno poco definidas (Miller *et al.*, 2000).

En un intento de restringir más los estudios de análogos naturales y orientarlos hacia procesos individuales y concretos, en los que se pueden encontrar buenas analogías, Chapman *et al.* (1984) propusieron las siguientes guías para seleccionar dichos procesos:

- a) El proceso análogo a investigar en el sistema natural elegido debe ser claro y neto. En el caso de que estuviesen solapados varios procesos, éstos deben ser identificados, cuantificados y separados del proceso análogo elegido.
- b) La analogía química debe ser buena. No siempre es posible estudiar el comportamiento de un mineral, elemento químico o isótopo que sea idéntico a aquél o aquellos cuyo comportamiento se quiere evaluar. En este caso, las limitaciones deben ser conocidas.
- c) La magnitud de las distintas variables fisicoquímicas involucradas en el proceso deben determinarse y no deben diferir mucho con las esperadas en un AGP.
- d) Las condiciones de contorno del sistema deben ser identificables; p. e. si el sistema es abierto o cerrado y qué cantidad de material estuvo afectado por el proceso análogo seleccionado.
- e) La escala de tiempos del proceso debe poder medirse, ya que este factor es importante para un análogo natural.

En general, desde la publicación del trabajo anteriormente mencionado, los estudios sobre análogos naturales enfocados a las necesidades de modelar procesos y evaluar el comportamiento de un AGP han ido incrementándose, particularmente desde que el “Natural Analogue Working Group (NAWG)” publicó las guías para aplicar en la modelización y validación de procesos (Côme y Chapman, 1986). Estas son las siguientes:

- a) Como experimentos naturales que se asemejan a un proceso o grupo de procesos que son considerados en un modelo. Esta aplicación es probablemente la más importante de los análogos, ya que permiten extrapolaciones a más largo plazo y a mayores escalas que las de los experimentos de laboratorio.
- b) Para determinar los límites de parámetros específicos. Esta aplicación es más útil en el momento en que un modelista necesita valores límites de un determinado parámetro. Un ejemplo de estos valores son los datos termodinámicos o cinéticos que pueden obtenerse de cualquier sistema.

- c) Como indicativo de los fenómenos que pueden ocurrir en el sistema que hay que modelar, en relación con un sistema natural paralelo. Esta aplicación es puramente cualitativa y da respuestas del tipo “sí-no”, o indica el sentido que tendría el proceso a largo plazo.

Por último, los estudios de análogos naturales no deberían confundirse con los estudios de caracterización de un sitio concreto elegido para un almacenamiento. Estos últimos proporcionan datos para evaluar el comportamiento de un AGP sobre la base de la naturaleza de los materiales en los que el almacenamiento va a realizarse. Sin embargo, los estudios de los análogos naturales proporcionan información sobre el comportamiento y los efectos en el AGP después de su clausura, y los datos pueden utilizarse tanto para el sitio estudiado como, más frecuentemente, para sitios diferentes. En otras palabras, el estudio de un análogo natural es aquél que proporciona información sobre el comportamiento de un almacenamiento, la cual, aunque derivada de un sitio determinado, es aplicable a otros (Miller *et al.*, 1994).

#### **1.3.4. Los análogos naturales de la barrera arcillosa de ingeniería**

De acuerdo con Yusa *et al.* (1991), para que un yacimiento o formación de bentonita pueda considerarse como un análogo natural de la barrera arcillosa de ingeniería, deben tenerse en cuenta los siguientes criterios: i) analogía entre la bentonita natural y la arcilla candidata para la fabricación de la barrera de ingeniería; ii) analogía entre las condiciones físico-químicas que afectaron al sistema arcilloso natural y aquellas esperadas en un AGP después de su clausura; iii) simplicidad y facilidad para determinar las condiciones físico-químicas que afectaron al sistema arcilloso elegido; y iv) disponibilidad de datos cronológicos del sistema arcilloso natural.

De acuerdo con estas bases, se han estudiado a nivel internacional distintos análogos naturales del comportamiento a largo plazo de la barrera de ingeniería. Entre ellos se encuentran el de la Isla de Skye (Escocia, Reino Unido), el de Col du Perthus (Hérault, Francia) y el de Orciatice (Toscana, Italia) (Bouchet *et al.*, 2001; Pellegrini *et al.*, 2001). En ellos se han estudiado los cambios mineralógicos producidos en materiales arcillosos por el efecto térmico inducido por intrusiones magmáticas, así como las repercusiones en las propiedades físicas y mecánicas de dichos materiales arcillosos. Los resultados mostraron cambios texturales, mineralógicos y de las propiedades físico-químicas de las arcillas, relacionados principalmente con las dimensiones de la intrusión y con la extensión de la roca arcillosa encajante afectada. A

medida que las muestras estaban situadas más próximas al contacto intrusivo, mayor grado de compactación y rigidez mostraban las arcillas, observándose además importantes cambios en sus características mineralógicas. Así, en el afloramiento de la isla de Skye, en el que la formación arcillosa estaba compuesta por interestratificados illita/esmectita, pero ricos en esmectita, además de caolinita, se produjo, en las proximidades del dique basáltico, la formación de montmorillonitas, saponitas ricas en Fe, y la desaparición de la caolinita. En el análogo Col du Perthus, en el que la formación arcillosa estaba constituida por una asociación de illita, interestratificados illita/esmectita ricos en illita, micas, caolinita y clorita, se produjo, justo en el contacto con el dique basáltico, un enriquecimiento en illita en el interestratificado illita/esmectita y la desaparición de la caolinita. Sin embargo, a una distancia de 5 cm del dique se formó una esmectita trioctaédrica del tipo saponita. En el análogo Orciatico, la formación arcillosa presentaba una asociación mineral inicial constituida por interestratificados illita/esmectita rico en illita, illita, clorita, caolinita y micas, la cual fue reemplazada por una mezcla de esmectita-Al dioctaédrica, esmectita trioctaédrica rica en Fe y Mg, biotita, feldespato-K y diópsido. A partir de los resultados de estos estudios, los autores citados concluyeron que a una temperatura elevada (algunos cientos de grados) y en un periodo corto de tiempo se produjeron modificaciones en las características fisicoquímicas y mineralógicas de las arcillas. Sin embargo, a temperaturas inferiores a 100°C no se observaron cambios mineralógicos ni químicos importantes, lo que indicaba que los minerales de la arcilla en los tres sitios estudiados eran bastante estables a largo plazo.

Uno de los análogos naturales más extensamente estudiados es el de Kinnekulle (Götland, Suecia) (Velde y Brusewitz, 1982; Brusewitz, 1988; Inoue *et al*, 1990; Pusch, 1983; Pusch y Madsen, 1995; Pusch *et al.*, 1987; 1998; Yusa *et al.*, 1991). Este análogo está considerado como uno de los más completos de los distintos procesos que pueden afectar a la longevidad de la barrera bentonítica. En él se estudió el efecto térmico inducido por un dique diabásico sobre una serie estratigráfica constituida por capas ordovícicas de bentonita y calizas. Las condiciones de temperatura inducidas en la capa de bentonita y el tiempo en el que se mantuvieron bajo esas condiciones no fueron muy diferentes a las que pueden esperarse en la barrera de ingeniería de un AGP (Pusch *et al.*, 1998). Además, la distancia a la que se produjo la intrusión respecto a la capa bentonítica fue lo suficientemente grande como para que el calentamiento sobre los materiales arcillosos no fuera excesivo. Esta interacción entre los materiales bentoníticos y la temperatura produjo la transformación de la esmectita en illita, por lo que, además de la temperatura, tuvo que existir un aporte de K. Además, se produjo un

proceso de cementación, relacionado con la liberación de sílice en el proceso de transformación de la esmectita en illita. Estos cambios mineralógicos han permitido evaluar los efectos sobre las propiedades reológicas de la bentonita, indicando que las propiedades de la barrera, incluida la capacidad de hinchamiento, se mantendrían dentro de los niveles aceptables para la seguridad de la barrera de ingeniería. Por todo ello, el análogo de Kinnekulle ha proporcionado una importante información sobre dos aspectos principales: i) la estabilidad a largo plazo de la barrera, a partir de la velocidad de la transformación de la esmectita en illita; y ii) la influencia de los procesos de cementación en las propiedades reológicas de las arcillas.

Otros análogos estudiados son los de Busachi (Cerdeña) y Hamra (Götland, Suecia) (Pusch y Karnland, 1988). En el análogo de Busachi (Cerdeña) se estudió el efecto térmico que produjo una roca riolítica al emplazarse sobre una capa de bentonita de edad miocena. La temperatura en el contacto se estimó que era aproximadamente 200°C, disminuyendo hasta aproximadamente 80° C a los 4 m de profundidad desde el contacto. Los resultados indicaron que en las proximidades del contacto se produjo la transformación de la esmectita en una arcilla tipo illita, acompañado por procesos de cementación por sílice, lo que podría afectar a las propiedades reológicas de la bentonita. A partir de los 4 m de profundidad solamente se observaron pequeños cambios en la composición y en las propiedades físicas de la bentonita.

El análogo de Hamra (Götland) está constituido por capas ordovícicas de bentonita, localizadas a 515 m de profundidad y que han estado sometidas a una temperatura aproximada entre 110 y 120°C durante, al menos,  $10 \cdot 10^6$  años. En este caso, la temperatura en las capas de bentonita se alcanzó por haber estado enterradas bajo una capa de sedimentos devónicos de unos 3 km de potencia. Asumiendo que el sedimento inicial estaba constituido fundamentalmente por montmorillonita, parece que se produjo una transformación hacia un interestratificado illita/esmectita, sin que se produjera ningún proceso de cementación. En consecuencia, este análogo podría considerarse como un buen ejemplo de neoformación parcial de illita a partir de esmectita, fenómeno frecuente en procesos diagenéticos a 3 o 4 km de profundidad.

Por último, en el análogo de Kawasaki (NE del Japón) se han estudiado los procesos de interacción entre soluciones ricas en Fe y bentonita. El análogo está constituido por una formación de bentonita atravesada por diques compuestos por glauconita, pirita y ópalo. El

objetivo del estudio fue mostrar las evidencias de la interacción a largo plazo entre los diques y la bentonita, determinando los cambios petrológicos y mineralógicos en la bentonita y estimando las condiciones geoquímicas que dieron lugar a dichos cambios (Fukushi *et al.*, 2010). Los resultados obtenidos indicaron que las soluciones hidrotermales que interaccionaron con la bentonita eran reducidas, con pH casi neutros o ligeramente alcalinos y con una temperatura inferior a 100°C, por lo que dichas condiciones serían similares a las esperadas en un AGP de RRAA. Durante este proceso, la esmectita-Al se transformó en una esmectita rica en Fe en el contacto con los diques glauconíticos.

A partir del año 1996 comenzaron a estudiarse en España distintos yacimientos de bentonita de la región volcánica de Cabo de Gata (Almería), al objeto de seleccionar aquellos yacimientos que presentaran interés para su estudio como análogo natural, por haber sido afectados, durante largos periodos de tiempo, por algunos de los procesos que podrían afectar a la barrera arcillosa de ingeniería después de la clausura del AGP. Así, los afloramientos o yacimientos seleccionados y los objetivos pretendidos en ellos fueron los siguientes:

- Los afloramientos de "El Corralete" y "La Cala Rajá" se seleccionaron para el estudio de un posible efecto redox sobre la bentonita, ya que estos afloramientos se encuentran recubiertos por paleosuelos. La interacción de aguas meteóricas con estos paleosuelos puede dar lugar a la formación de frentes oxidantes que penetran en la bentonita (Martínez *et al.*, 1998a; Arcos *et al.*, 2001).

- El afloramiento de "San José" se seleccionó para el estudio del efecto salino sobre la bentonita, ya que este afloramiento se localiza en las proximidades del mar y podía servir de análogo para los conceptos sueco y finlandés del AGP, ya que los almacenamientos en estos países pueden ser invadidos por aguas marinas (Pelayo *et al.*, 1999; Arcos *et al.*, 2001; Karnland *et al.*, 2004).

- El afloramiento de "El Toril" se seleccionó para valorar la actuación de un frente ácido sobre las bentonitas, que se originó por la oxidación de los sulfuros existentes en las rocas volcánicas suprayacentes (Martínez *et al.*, 1998 b; Pelayo *et al.*, 1999; Pelayo y Pérez del Villar, 1999; Martínez *et al.*, 2000a; Arcos *et al.*, 2001; Martínez, 2003).

- El yacimiento de "Cortijo de Archidona" se eligió para estudiar y valorar el efecto de un frente salino sobre la bentonita, tanto en lo referente a la neoformación de cementos secundarios como a la transformación de la esmectita en otros minerales de la arcilla (Pérez del Villar y Fernández, 1998; Fernández *et al.*, 2000; Fernández *et al.*, 2001; Fernández, 2003; Arcos *et al.*, 2001; Arcos *et al.*, 2004). Ambos efectos producirían cambios significativos en las propiedades físico-químicas y físico-mecánicas de esta bentonita, y por las cuales fue elegida como arcilla española de referencia (Villar *et al.*, 1998; Villar, 2000; Villar *et al.*, 2006).

- El afloramiento de "Pozo Usero" se seleccionó para estudiar y valorar los posibles cambios en las propiedades de la bentonita al estar sometida a una carga estática natural, debida a una formación caliza suprayacente, carga que se consideró semejante a la que soportaría la barrera arcillosa por los contenedores metálicos de los residuos radiactivos (Martínez *et al.*, 1998d; Villar, 1998; Pelayo *et al.*, 1999; Arcos *et al.*, 2001).

- El yacimiento de "La Cala del Tomate" se seleccionó para estudiar el efecto térmico sobre una formación de bentonitas (Martínez *et al.*, 1998c; Arcos *et al.*, 2001; Fernández-Soler, 2001; Boisson *et al.*, 2002; Martínez, 2003; Martínez *et al.*, 2000b). Sin embargo, este yacimiento se consideró posteriormente como un análogo natural del efecto salino (Pelayo y Pérez del Villar, 1999; Arcos *et al.*, 2004; Pérez del Villar *et al.*, 2004; Pérez del Villar *et al.*, 2006).

- Por último, el yacimiento de "Morrón de Mateo" se seleccionó para estudiar el efecto térmico inducido por la intrusión de un domo volcánico sobre las rocas piroclásticas bentonitizadas. Este efecto sería análogo al que se pudiera producir en la barrera arcillosa de un AGP por la temperatura que se alcanzaría como resultado de la desintegración radiactiva de los productos de fisión de los RRAA (Martínez *et al.*, 1998c; Pelayo *et al.*, 1999; Arcos *et al.*, 2001; Arcos *et al.*, 2004; Fernández-Soler, 2002; Pérez del Villar *et al.*, 2002; 2003; Grandía *et al.*, 2002; Pérez del Villar *et al.*, 2005b; Tsige *et al.*, 2005; Pelayo, 2008; Pelayo *et al.*, 2009; Pelayo *et al.*, 2011).

De todos estos yacimientos de bentonita, el de Morrón de Mateo fue el que se consideró como el mejor ejemplo de un análogo natural del efecto térmico y geoquímico (Pérez del Villar *et al.*, 2002; 2003; Tsige *et al.*, 2005) sobre una formación bentonítica semejante a la

considerada en el modelo conceptual de la barrera de ingeniería del AGP de RRAA español. Además, este yacimiento, al igual que algunos otros de la región de Cabo de Gata, cumple con algunos de los criterios mencionados por Yusa *et al.* (1991), como se explica a continuación.

Respecto al primer criterio de los autores anteriormente citados, la bentonita de las zonas más alejadas del domo de Morrón de Mateo es similar a la seleccionada para construir la barrera de ingeniería en el concepto español del AGP y a la de otros yacimientos de la región de Cabo de Gata.

El segundo criterio está estrechamente relacionado con los procesos que dieron lugar a los numerosos yacimientos de bentonita en la región de Cabo de Gata, entre el que se encuentra el de Morrón de Mateo. Sin embargo, debido a que la región estuvo sujeta a condiciones hidrotermales, marinas y continentales desde el Terciario Superior hasta la actualidad, se han propuesto diferentes modelos para explicar los procesos de bentonitización de las distintos yacimientos (Reyes, 1977; Caballero *et al.*, 1985a; 1985b; Linares, 1985; 1987), aunque todos los modelos tienen en común que implican soluciones hidrotermales para explicar su génesis, bien derivadas de la intensa actividad volcánica de la región, o de aguas meteóricas recalentadas en profundidad. Sin embargo, los estudios isotópicos realizados sobre las esmectitas de los yacimientos de El Cortijo de Archidona y de Los Trancos (Delgado, 1993; Delgado y Reyes, 1996) sugirieron que en estas áreas las esmectitas se formaron por la interacción entre aguas meteóricas y materiales tobáceos, por debajo de 25°C. Sin embargo, las esmectitas del yacimiento de Morrón de Mateo se formaron por la interacción entre aguas marinas y los materiales piroclásticos de la zona, en un rango de temperaturas entre 70°C y 90°C (Delgado, 1993). La intervención de aguas marinas ha sido deducida por la presencia de biocalcarenitas marinas, que están intercaladas y cubriendo los materiales tobáceos.

Respecto al tercer criterio, el sistema natural seleccionado es geológicamente simple, a pesar de la compleja historia geológica de la región. Así, los afloramientos estudiados muestran una secuencia sedimentaria normal y gradual desde materiales tobáceos ácidos, parcialmente bentonitizados, hasta biocalcarenitas con proporciones inferiores de material piroclástico bentonitizado. La secuencia finaliza con una formación tipo *Mass Flow* de naturaleza más básica, también parcialmente bentonitizada, pero en menor proporción que las tobas ácidas. Todos estos afloramientos se correlacionan estratigráficamente y solamente la intrusión



volcánica y algunas fracturas menores perturban los afloramientos localizados próximos al domo.

En relación con la disponibilidad de datos geocronológicos, las capas de biocalcarenitas han sido atribuidas al Tortoniense Inferior (Betzler *et al.*, 1997), hace aproximadamente 11.6 Ma, mientras que el domo de Morrón de Mateo ha sido datado entre 11.3 Ma y 10.8 Ma (Di Battistini *et al.*, 1987; Zeck *et al.*, 2000; Zeck y Whitehouse, 2002). Estos datos muestran que el domo intruyó entre  $3 \cdot 10^5$  y  $8 \cdot 10^5$  años después del depósito de la serie vulcano-sedimentaria. Sin embargo, aunque la temperatura en el momento de la intrusión del domo ha sido estimada en aproximadamente 820°C, usando los pares geotermométricos óxidos Fe-Ti y plagioclasa-hornblenda (Fernández-Soler, 2002), la tasa de enfriamiento del domo volcánico y, por lo tanto, el tiempo de interacción entre la formación volcánica y la esmectita de la serie vulcano-sedimentaria es más difícil de evaluar.

## 1.4. OBJETIVOS Y ESTRUCTURA DEL TRABAJO

De acuerdo con los datos explicados en el apartado anterior, indicativos de procesos análogos a los que pueden ocurrir en un AGP, se decidió profundizar en el estudio del yacimiento de Morrón de Mateo con el fin de confirmar las observaciones descritas y demostrar que los procesos detectados en el yacimiento son realmente análogos a los esperados en la barrera arcillosa de un repositorio. Los objetivos de este estudio son:

1. Determinar las características propias de las esmectitas generadas a partir de las distintas rocas madre: rocas piroclásticas ácidas (formación Tobas Blancas) y rocas epiclásticas intermedias (formación *Mass Flow*), principalmente.
2. Determinar las diferencias entre las esmectitas de las muestras cercanas y lejanas al domo de Morrón de Mateo.
3. Comprobar si las diferencias existentes entre las esmectitas próximas y alejadas del domo son debidas a un proceso de transformación relacionado con la intrusión del domo volcánico o a diferencias en la naturaleza de la roca madre.

4. Establecer un modelo conceptual explicativo de los procesos de transformación que afectaron a las esmectitas del sitio, como resultado de la interacción entre las esmectitas-Al, la temperatura y el medio químico generado por la intrusión del domo de Morrón de Mateo, o por cualquier otro proceso geológico.
5. Evaluar la posible evolución, a largo plazo, de la esmectita de una barrera de ingeniería, a la luz de las observaciones realizadas en el citado yacimiento y en comparación con las condiciones físico-químicas esperables en un AGP después de su clausura, de acuerdo con el modelo conceptual español.

Para alcanzar dichos objetivos se ha realizado: i) una revisión bibliográfica de los trabajos realizados sobre las bentonitas de Cabo de Gata, haciendo especial énfasis en los yacimientos del área de Morrón de Mateo; ii) una minuciosa toma de muestras de la formación Tobas Blancas, de la formación *Mass Flow*, ambas parcialmente bentonitizadas, así como de las Biocalcarenitas marinas intercaladas entre ambas formaciones volcánicas; iii) el estudio pormenorizado de las muestras desde el punto de vista mineralógico, textural, geoquímico (elemental e isotópico) y cristaloquímico, empleando las técnicas analíticas químicas y físicas adecuadas; y iv) la discusión de los resultados enfocada fundamentalmente a establecer las posibles transformaciones que afectaron a la esmectita-Al.



## **2. ANTECEDENTES Y CONTEXTO GEOLÓGICO**



## 2. ANTECEDENTES Y CONTEXTO GEOLÓGICO

### 2.1. ANTECEDENTES

El yacimiento de bentonita de Morrón de Mateo ha sido objeto de distintos trabajos, tanto desde el punto de vista mineralógico y geoquímico (Augustín, 1973; Martín Vivaldi y López Aguayo, 1975; Caballero *et al.*, 1985b; Linares *et al.*, 1993; Delgado, 1993; Benito, *et al.*, 1998; Pelayo, 2008), como desde el punto de vista de su utilización como un análogo natural de la barrera de bentonita de un AGP de RRAA (Martínez *et al.*, 1998c; Pelayo *et al.*, 1999; Arcos *et al.*, 2001; 2004; Pérez del Villar *et al.*, 2002; 2003; 2005a; Fernández-Soler, 2002; Grandía *et al.*, 2002; Pelayo *et al.*, 2009; Pelayo *et al.*, 2011).

El primer trabajo sobre la caracterización del citado yacimiento es la Tesis de licenciatura de Augustín (1973), quien estudió los materiales alterados de la pendiente sur del domo de Morrón de Mateo, utilizando muestras tomadas en un perfil vertical localizado en el escarpe principal de la cantera de explotación. Según este autor, la mineralogía de estas muestras arcillosas estaba constituida por esmectita y un contenido elevado de minerales accesorios, especialmente plagioclasas y zeolitas. En cuanto a la composición química, destacan los altos porcentajes de Fe en la muestra total. Según este autor, el origen de estas bentonitas se debió a la alteración hidrotermal de los materiales piroclásticos, con unas pérdidas muy bajas de sílice y de elementos alcalinos.

Caballero *et al.* (1985b) estudiaron las características químicas y mineralógicas de 15 muestras de bentonita tomadas en tres catas de prospección localizadas alrededor del cerro de Morrón de Mateo. Este trabajo formó parte de un estudio conjunto de los yacimientos situados al sur de la región de Cabo de Gata, el cual tuvo como objetivo el comparar las características mineralógicas y geoquímicas de las bentonitas de toda esta región. En la cata situada en la pendiente sur del cerro, estos autores tomaron muestras del nivel superior de tobas grises-verdosas, denominadas en este trabajo *Mass Flow*, así como de las capas inferiores que correspondían a la formación Tobas Blancas. El estudio indicó que las muestras estaban constituidas, en general, por una proporción alta de minerales accesorios, tal y como había descrito Augustín (1973), destacando también la presencia de mordenita. La fracción <2 µm estaba constituida, mayoritariamente, por esmectita, aunque presentaba contenidos menores en mordenita, cristobalita e ilita. La composición química de las esmectitas mostraba

también un alto contenido en Fe, especialmente en las del nivel de las tobas grises-verdosas (10.62 %). En contraste, los contenidos en Fe de las esmectitas de las Tobas Blancas estaban comprendidos entre 4.82 y 7.48 % (Caballero *et al.*, 1985b).

Posteriormente, Linares *et al.* (1993) estudiaron el yacimiento de Morrón de Mateo en el marco de un proyecto de caracterización de tres yacimientos representativos de las bentonitas de la región de Cabo de Gata (Los Trancos, El Cortijo de Archidona y El Morrón de Mateo), con el fin de definir las posibilidades de utilizar este material como barrera de arcilla de un AGP de RRAA. Estos autores consideraron que el yacimiento de Morrón de Mateo era uno de los más complejos y menos característicos de toda la región, tanto por su emplazamiento, como por sus características mineralógicas y químicas. Los resultados indicaron que las bentonitas presentaban un contenido menor en esmectita que en los otros yacimientos estudiados. Entre los minerales accesorios resaltaron, al igual que Augustín (1973) y Caballero *et al.* (1985b), el alto contenido en plagioclasas. Otros minerales accesorios detectados y característicos de este yacimiento son las zeolitas y la cristobalita. En la fracción <2 µm destacaron la presencia, además de las esmectitas dioctaédricas, características de todos los yacimientos de la región, de esmectitas trioctaédricas, ausentes en los otros dos yacimientos.

Delgado (1993) centró su trabajo de Tesis doctoral en el estudio isotópico de las bentonitas y los carbonatos de los mismos yacimientos estudiados por Linares *et al.* (1993), con el fin de establecer la génesis de las bentonitas de dichos yacimientos. Este autor corroboró que las bentonitas del yacimiento de Morrón de Mateo presentaban características muy diferentes a las de los otros dos, debido a la heterogeneidad de la roca madre que dio lugar, por alteración, a las bentonitas. Así, la roca madre está constituida por una alternancia de rocas piroclásticas tobáceas y niveles arenosos o *base surge* con diferente composición mineralógica. Además, este autor también resaltó la presencia de esmectita trioctaédrica coexistiendo con las dioctaédricas, así como el alto contenido en cristobalita de las muestras. Finalmente, basándose en su alto contenido Fe, clasificó estas esmectitas dioctaédricas como “no ideales”, de acuerdo con la terminología de Shultz (1969) y Brigatti (1983) para las esmectitas con altos contenidos en Fe octaédrico.

En cuanto a la composición química de la muestra total, Delgado (1993) indicó que su contenido en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y MgO es menor que en otras bentonitas de la región. Sin embargo, los

contenidos en NaO, K<sub>2</sub>O, CaO y, especialmente el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son más altos. El hecho de que fuesen más ricas en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lo interpreta, en parte, considerando la naturaleza de la roca madre, además del Fe que pudieran aportar las soluciones que dieron lugar a su alteración. La fracción <2 µm se caracterizaba por contenidos inferiores en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y superiores en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que en la misma fracción de las muestras de los otros dos yacimientos estudiados.

Por otro lado, los valores de δ<sup>18</sup>O y δD de las bentonitas cercanas al contacto con el domo volcánico indicaron que se formaron a una temperatura variable entre 70 y 90°C, si se consideran en equilibrio con aguas marinas.

El estudio realizado por Delgado (1993) sobre los carbonatos de los niveles calcareníticos intercalados entre las rocas piroclásticas demostró que estaban constituidos fundamentalmente por calcita y, en menor proporción, dolomita rica en Fe y otros minerales silicatados. Ante este hecho, el citado autor argumentó que estos materiales carbonatados eran originariamente calcarenitas con proporciones muy subordinadas de fragmentos detríticos volcánicos. Esta mezcla, debido a procesos diagenéticos y/o hidrotermales, se transformaría en dolomita, bentonita y zeolitas. En las proximidades del domo las capas de calcarenitas suelen presentar una tonalidad rojiza por su alto contenido en Fe, mostrando además un alto porcentaje en dolomita, que supera el 60 %. Los valores isotópicos (δ<sup>18</sup>O y δ<sup>13</sup>C) de estos carbonatos indicaron que se formaron a una temperatura comprendida entre 30 y 65°C.

En función de estos resultados, Delgado (1993) sugirió que el yacimiento de Morrón de Mateo fue afectado por un aporte de Fe que interaccionó con los materiales piroclásticos ya alterados, los carbonatos y los depósitos de sílice. Este elemento sería probablemente transportado por soluciones hidrotermales, originando óxidos y oxihidróxidos de Fe, metasomatizaría los carbonatos, y entraría en la estructura de la esmectita, concretamente en la capa octaédrica.

Los primeros estudios sobre el yacimiento de Morrón de Mateo como análogo natural del comportamiento de la barrera de ingeniería de un AGP de RRAA comenzaron en el año 1996 con el proyecto BARRA I, financiado por ENRESA. Este proyecto contemplaba el estudio de varios afloramientos y yacimientos de bentonita de la región del Cabo de Gata, en los que se observaron diferentes procesos naturales análogos a los que podrían ocurrir a dicha barrera de ingeniería después de la clausura del AGP. En este contexto, el yacimiento de Morrón de



Mateo se seleccionó para estudiar el efecto térmico producido en la bentonita por la intrusión del domo volcánico riódacítico que conforma el cerro del mismo nombre. Este efecto sería análogo al esperado en la barrera de ingeniería como resultado del decaimiento radioactivo de los productos de fisión de los RRAA. En este contexto, se llevaron a cabo estudios de caracterización mineralógica, del agua intersticial y de la composición isotópica del sólido en muestras de bentonitas recogidas cerca del contacto del domo y a distancias variables de éste (Martínez-Díaz *et al.*, 1998c; Pelayo *et al.*, 1999; Arcos *et al.*, 2001). Los resultados no mostraron una tendencia clara de la composición mineralógica e isotópica de las muestras en función de la distancia al contacto intrusivo. Este hecho se explicó por distintos factores entre los que cabe citar que el efecto térmico inducido por el domo fue demasiado débil como para afectar a la bentonita, o bien que la toma de muestras no fue lo suficientemente adecuada como para observar los posibles efectos debidos a la temperatura de intrusión.

Las incertidumbres derivadas de estos estudios preliminares indujeron a realizar un estudio más detallado del sitio, al objeto de conocer si las bentonitas fueron o no sometidas al efecto térmico inducido por la intrusión del domo. Este estudio se hizo en el marco del proyecto BARRA II, también financiado por ENRESA y constituyó una investigación minuciosa, desde el punto de vista mineralógico, químico y geoquímico, de muestras de la formación Tobas Blancas bentonitizadas y de la capa de Biocalcarenitas suprayacentes, localizadas en las inmediaciones del domo y en zonas alejadas a éste (Pérez del Villar *et al.*, 2002; 2003; 2005). Los resultados indicaron que las bentonitas próximas al domo contenían fundamentalmente esmectitas dioctaédricas ricas en Fe y Mg, coexistiendo, en alguna muestra, las esmectitas di y trioctaédricas, como ya habían puesto de manifiesto Linares *et al.* (1993) y Delgado (1993). Por el contrario, en las muestras alejadas al domo, sólo se encontraron esmectitas alumínicas dioctaédricas. Las biocalcarenitas de las zonas próximas al domo estaban constituidas principalmente por calcita recrystalizada con contenidos variables en Mn y menores contenidos de dolomita secundaria, mientras que las biocalcarenitas de las zonas más alejadas estaban formadas esencialmente por bioclastos de calcita y, en menor proporción, calcita recrystalizada. Según Pérez del Villar *et al.* (2003, 2005), las diferencias observadas en los carbonatos y en las esmectitas, sugieren la existencia de dos ambientes geoquímicos en la zona, que se desarrollaron probablemente después de la sedimentación de la serie vulcano-sedimentaria, como resultado de la intrusión del domo de Morrón de Mateo, que podría ser el agente termal y la fuente de Mg, Fe y Mn para la transformación de calcita en carbonatos Mg-Fe-Mn y de las esmectitas ricas en Al en esmectitas ricas en Fe y en Mg.

Grandía *et al.* (2002) realizaron el estudio de las inclusiones fluidas en cuarzos y carbonatos procedentes de muestras de los niveles de biocalcarenitas y de los niveles mezcla de calcarenitas y tobas blancas. Los resultados indicaron que, en la proximidad del domo, la temperatura de formación de las inclusiones fluidas en cuarzos y carbonatos estaba comprendida entre 85 y 115° C, mientras que en muestras más alejadas del contacto con el domo la temperatura descendían bruscamente por debajo de 50° C.

Persiguiendo el mismo objetivo, Pelayo *et al.* (2009, 2011) realizaron un estudio mineralógico, químico y cristaloquímico de las esmectitas de las muestras de la formación Tobas Blancas y de la formación *Mass Flow* localizadas en el sector NE del yacimiento, algo alejadas del domo. Los resultados obtenidos indicaron la presencia de un interestratificado esmectita/clorita, del tipo corrensita, en muestras de la formación *Mass Flow* del sondeo más cercano al domo. Este hecho sugiere que hubo un proceso de alteración de la esmectita rica en Fe y Mg que dio lugar probablemente a la formación de dicho interestratificado.

En consecuencia, los datos obtenidos hasta el momento parecen indicar que el sistema natural de Morrón de Mateo podría ser de un análogo natural, no sólo del efecto térmico sobre la barrera de bentonita de un AGP, sino también del efecto geoquímico que se produciría por la corrosión del contenedor de acero sobre dicha barrera arcillosa de ingeniería.

Todas estas aproximaciones sucesivas sobre la naturaleza de la bentonita del yacimiento de Morrón de Mateo, así como sobre los distintos procesos que pudieron afectarla después de su formación han sido la base que ha justificado la continuación del estudio, con el fin de intentar profundizar y confirmar que los procesos observados pueden ser realmente análogos a aquellos que se pueden esperar en un AGP de RRAA, y que constituirían la evolución a largo plazo de las esmectitas-Al de la barrera de ingeniería.

## 2.2. CONTEXTO GEOLÓGICO

El Cabo de Gata es una región volcánica cuya actividad está relacionada con las fases tectónicas del mar de Alborán durante el Serravalliense-Tortonense inferior (14-10 Ma) y el Tortonense superior (9-7.5 Ma) (Bellón *et al.*, 1983; Di Bastini *et al.*, 1987; Zeck *et al.*, 2000). Las rocas volcánicas afloran en una estrecha banda que sigue una dirección general NE-SW, desde el sur de Murcia al Cabo de Gata, aflorando también en el mar de Alborán y relacionadas con el vulcanismo del Norte de África (Figura 2.1)

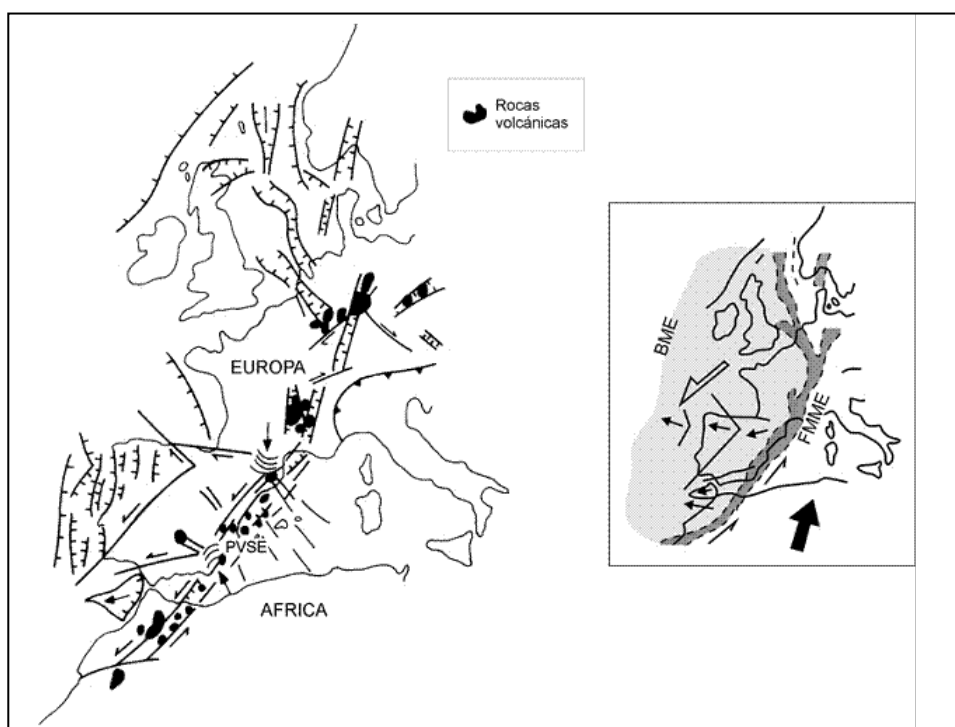


Figura 2.1. Magmatismo de la provincia volcánica del SE peninsular, en el contexto geodinámico que se extiende desde Marruecos hasta el norte de Europa (modificado de López Ruiz *et al.*, 2002).

Las rocas volcánicas del Cabo de Gata pertenecen a la serie calco-alcalina, principalmente representadas por andesitas basálticas, andesitas, dacitas y riolitas, constituyendo un ejemplo de magmatismo en un ambiente marino somero o litoral (López Ruiz, *et al.*, 2002). Fernández Soler (1992) distinguió tres periodos de actividad volcánica durante el Mioceno. El primero, de edad Mioceno medio, está representado por rocas andesíticas a dacíticas. El segundo, del Tortonense inferior, está manifestado por rocas con una composición que varía desde las dacitas a las andesitas piroxénicas-anfibólicas, seguido por andesitas basálticas. Por último,

durante el tercer periodo, de edad Tortonense superior, extruyeron grandes volúmenes de dacitas y riolitas anfibólicas-biotíticas.

Cada uno de estos episodios comenzó con fases explosivas que dieron lugar a la formación de importantes formaciones de rocas piroclásticas y a grandes calderas, como las de los Frailes, Rodalquilar y La Lomilla (Rytuba *et al.*, 1988), seguida por la extrusión de flujos de lava e intrusiones de domos subvolcánicos.

Frecuentemente se encuentran rocas carbonatadas, con abundantes fósiles marinos, intercaladas entre las diferentes formaciones volcánicas (Bordet, 1985). Estas rocas carbonatadas, junto con la presencia de facies volcánicas hidromagmáticas, indican que la mayoría de la actividad volcánica tuvo lugar en condiciones submarinas o costeras más o menos someras (Fernández Soler, 1992).

A lo largo de la historia geológica, los materiales volcánicos de la región han estado sujetos a distintos procesos de alteración, producidos por aguas meteóricas, marinas y por soluciones hidrotermales con distinta composición química y temperatura, los cuales han dado lugar a los yacimientos de bentonitas que están ampliamente extendidos en la región de Cabo de Gata. En esta región se han descrito más de 30 afloramientos de bentonita, que han sido objeto de diferentes estudios, con el objetivo de conocer sus características mineralógicas y químicas, además de los procesos implicados en su génesis (Linares, 1963, 1985, 1987; Augustín, 1973; Reyes, 1977; Caballero, 1982; Caballero, 1985; Caballero *et al.*, 1985a; 1985b; Delgado, 1993).

Caballero (1985) distinguió tres zonas en las que las bentonitas tienen características mineralógicas y químicas similares: 1) Serrata de Níjar; 2) Norte de la Sierra de Cabo de Gata y 3) Sur de la Sierra de Cabo de Gata. La homogeneidad relativa de las bentonitas en cada una de estas áreas depende, no solo del tipo de roca que ha sufrido la alteración, sino también de la composición química, origen y temperatura de las soluciones.

El yacimiento de bentonita de Morrón de Mateo pertenece a la zona Sur de la Sierra de Cabo de Gata, definida por Caballero (1985); y se sitúa en el sector central del campo volcánico de dicha sierra (Figura 2.2). Es el principal yacimiento de los situados en los alrededores del domo volcánico que forma la colina de Morrón de Mateo, con 197m de altitud (Figura 2.3).

Geográficamente, está situado en la proximidad de la localidad de Los Escullos, en la hoja 1060 del IGME, a escala 1:50000, correspondiente al Pozo de los Frailes.

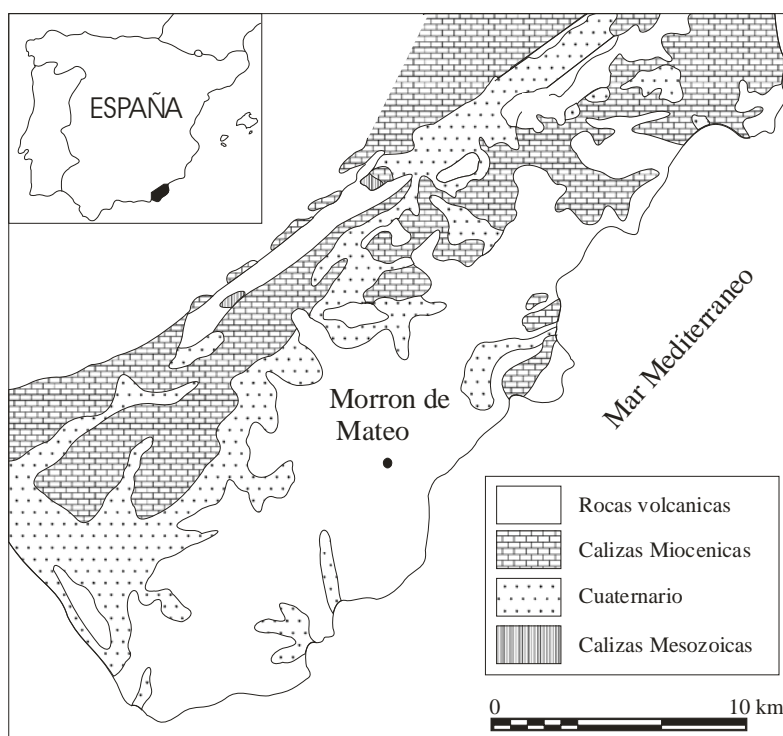


Figura 2.2. Mapa geológico de la región de Cabo de Gata y situación del yacimiento de Morrón de Mateo (Caballero *et al.*, 1985b).

En general, las bentonitas de la zona Sur presentan características diferentes a las del resto de las otras dos zonas establecidas. Estas diferencias son debidas a que los materiales piroclásticos originales se depositaron en un mar somero y prácticamente cerrado, medio muy diferente al que se depositaron en otras zonas. Además, contienen un porcentaje en filosilicatos inferior que en el resto y, ocasionalmente, una cantidad significativa de cuarzo. Presentan un contenido en Fe mayor y un menor contenido en Mg que las bentonitas de la zona Norte (Caballero *et al.*, 1985b).



Figura 2.3. Vista general E-W del yacimiento de bentonita de Morrón de Mateo, en la que se observa el domo volcánico y las canteras de bentonita.

El yacimiento de Morrón de Mateo forma parte de una unidad vulcano-sedimentaria que rellena una parte importante de la depresión de Los Escullos, la cual está limitada, al sur, por el cerro de Los Frailes, y al norte, por las dacitas rojas del complejo de la caldera de Rodalquilar. Se caracteriza por presentar niveles de carbonatos interestratificados, con abundante fauna marina, sedimentados a poca profundidad y una unidad de materiales piroclásticos con abundantes fragmentos pumíticos. Según Fernández Soler (1992) y Delgado (1993), estos niveles son los que han sufrido una alteración hidrotermal intensa que ha dado lugar a la formación del yacimiento de bentonita (Figura 2.4).

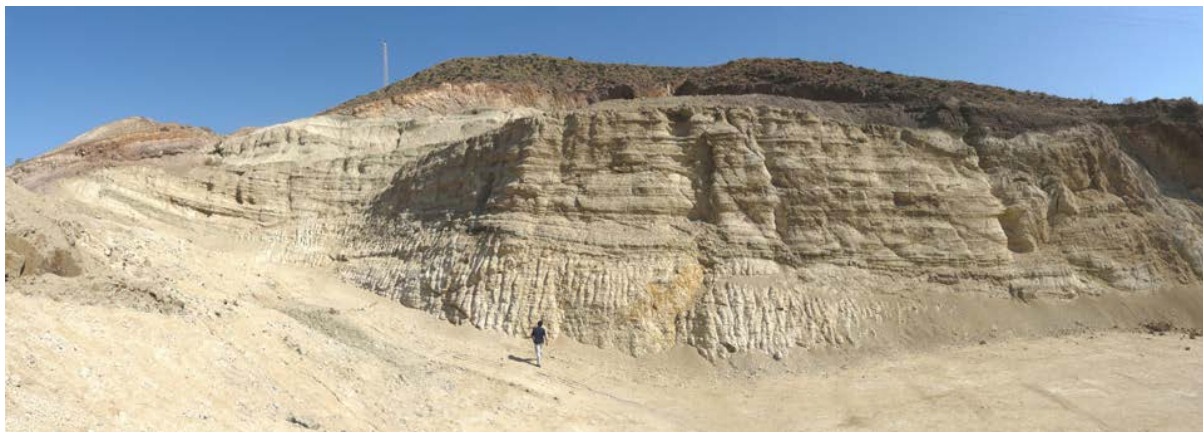


Figura 2.4. Vista general del yacimiento de bentonita de Morrón de Mateo (cantera sur), en la que se observa la alternancia de capas de la formación Tobas Blancas y los niveles arenosos, que constituyen los depósitos *base surge*.

La serie vulcano-sedimentaria representada en el área de estudio está formada principalmente, de muro a techo, por los siguientes materiales: i) brechas andesíticas anfibólicas; ii) tobas pumíticas blancas; iii) rocas sedimentarias marinas; y iv) tobas grises-verdosas (Linares *et al.*, 1993; Fernández-Soler, 2002). El domo dacítico-riodacítico de Morrón de Mateo intruye en

los materiales vulcano-sedimentarios anteriormente citados. Las características litológicas de estos materiales se resumen de la siguiente manera:

*i) Brechas andesíticas anfibólicas.* Constituyen la base de la unidad vulcano-sedimentaria de Morrón de Mateo e incluyen rocas andesíticas ricas en hornblenda. Dentro de ellas se encuentran rocas pertenecientes a dos ciclos volcánicos:

- a) **Las rocas Pre-Frailes**, que constituyen la base de la actividad volcánica en este sector, están constituidas por brechas andesíticas con textura porfídica, con abundantes fenocristales milimétricos de plagioclasas, cristales grandes de hornblenda, hiperstena y augita, los cuales están englobados en una matriz compuesta por plagioclasas, piroxenos y magnetita. Esta unidad marca el inicio del reabajamiento marino de las brechas volcánicas. Las capas superiores están alteradas a una roca rica en clorita, que les da una coloración verde oscuro muy característica (Fernández Soler, 2002).
- b) **Las rocas Frailes-1**, que son andesitas y dacitas hornbléndicas más jóvenes, constituidas por plagioclasa, hornblenda, hiperstena y biotita, y que forman una unidad bien delineada en la base de la colina de los Frailes. Este ciclo ha sido relacionado con los eventos del colapso de la caldera de los Frailes.

*ii) Tobas pumíticas blancas.* Están compuestas por una alternancia de varios tipos de materiales piroclásticos: i) tobas de color blanco ocre, muy ricas en bentonita, con gran extensión lateral, y que constituyen los materiales depositados por caída libre; y ii) capas tabulares de material arenoso de color marrón-verdoso, más pobre en bentonita y compuesto por una mayor proporción de cristales, fragmentos líticos y pequeñas cantidades de pumita (ver Figura 2.4). Estos materiales son los que constituyen los depósitos del tipo **base surge**. Las capas de estas tobas están dispuestas subhorizontalmente o inclinadas con bajo ángulo. Sin embargo pueden alcanzar la verticalidad en las proximidades del domo (Figura 2.5). Esta unidad puede alcanzar 60-70m de espesor, aunque con grandes variaciones laterales de potencia. Ésta disminuye desde el propio cerro del Morrón de Mateo hasta la playa de Los Escullos, situada hacia el este.

Los niveles *base surge* pueden tener una gran extensión lateral, y normalmente tienden a formar estratificación cruzada de bajo ángulo. Estas características sugieren que estas tobas



podrían haberse formado como resultado de una actividad freatomagmática, producida por la interacción magma-agua en un ambiente marino somero (Delgado, 1993; Fernández Soler, 2002).



Figura 2.5. Aspecto de la deformación de las capas de las formaciones Tobas Blancas y *Mass Flow* por la intrusión del domo volcánico.

**iii) Rocas sedimentarias marinas.** Se encuentran depositadas sobre las tobas blancas o intercaladas entre ellas. Esta formación no es continua en todo el yacimiento, ya que presenta un mayor desarrollo en la zona occidental, mientras que hacia el este del área de Morrón de Mateo forman afloramientos aislados y sin continuidad lateral. De muro a techo se distinguen principalmente tres tipos de materiales:

- a) Una capa de 5-10 m de espesor de arenas de playa y areniscas pobremente consolidadas que comúnmente presentan bioturbaciones.
- b) Unos pocos metros de conglomerados cementados por carbonatos y constituidos por clastos decimétricos de rocas volcánicas y fósiles marinos.
- c) Calcarenitas bioclásticas, que es la principal litología de estos sedimentos marinos. Han sido atribuidas al Tortoniense Inferior (Betzler *et al.*, 1997) y presenta una estructura variable entre masiva y laminada, y constituidas por clastos de briozoos, equinodermos y bivalvos. Presentan una potencia de aproximadamente 20 m y tienen una gran extensión lateral, aflorando en las zonas de Morrón de Mateo y el Murciano,



situado a 1 km aproximadamente más al sureste. La biocalcarenita pasa a ser una caliza rojiza rica en Fe en las proximidades del domo volcánico de Morrón de Mateo.

*iv) Tobas grises-verdosas.* Esta formación está constituida por una unidad masiva sin estructura o débilmente laminada. Presenta una potencia entre 40 y 50 m y se sitúa, mediante una discordancia erosiva, encima de la formación carbonatada o directamente sobre las tobas blancas al este del yacimiento. A veces, está cubierta por capas de sedimentos marinos de baja profundidad. Según Fernández Soler (2002), esta formación se originó por el retrabajamiento de una roca andesítica piroxénica bajo condiciones marinas, depositándose como un episodio individual en un ambiente marino poco profundo, por mecanismos tipo *Mass Flow*.

En este trabajo, a esta formación la hemos denominado *Mass Flow*, ya que parece definir mejor las características de esta roca, en el sentido de que son depósitos epiclásticos de flujo retrabajados.

Estos materiales están compuestos principalmente por una brecha de cantos heterométricos, pobre en pumita y cenizas, con una matriz vítrea. Los componentes vítreos de estos materiales están alterados a esmectita. Los cantos de estas brechas son fundamentalmente de andesitas piroxénicas alteradas. Estos materiales, en la pendiente occidental del cerro de El Morrón de Mateo, muestran una transformación importante a bentonita, la cual ha sido objeto de explotación. La bentonita, sin embargo, parece ser menos pura que la que se produjo por la alteración de los materiales de las Tobas Blancas (Fernández Soler, 2002).

*v) El Domo dacítico-riodacítico de Morrón de Mateo.* Ha sido datado entre 11.3 Ma y 10.8 Ma (Di Battistini *et al.*, 1987). Está constituido por dacitas y riodacitas de tonos rojo violáceos. Este color procede de la constante oxidación y del grado de alteración, que localmente modifica las características originales de la lava. El domo está atravesado por fracturas recientes que modifican claramente los contactos originales entre este y las tobas. Petrográficamente, es una dacita con textura porfirítica, constituida por fenocristales de plagioclasa, biotita, cuarzo, hornblenda y ortopiroxeno (Fernández Soler, 2002).

## **CAPÍTULO 3. MATERIALES Y MÉTODOS DE**

## **ESTUDIO**



### 3. MATERIALES Y MÉTODOS DE ESTUDIO

#### 3.1. MATERIALES

Para alcanzar los objetivos planteados en este trabajo se tomaron sistemáticamente muestras en las zonas próximas y alejadas del domo de Morrón de Mateo. La distribución y número de muestras tomadas se resume de la forma siguiente:

- Las primeras muestras (21) se tomaron sobre 6 perfiles superficiales verticales, 4 situados en las proximidades del domo (P1, P2, P3 y P6) y 2 alejados de éste (P4 y P5) (Figura 3.1a y b). Estas muestras representan a las Tobas Blancas bentonitizadas y a las Biocalcarenitas marinas suprayacentes.
- La segunda tanda de muestras (31) proceden de 5 sondeos de testigo continuo (S1, S2, S3, S4 y S5), realizados por SÜD-CHEMIE, ESPAÑA, S.L. al noreste del domo de Morrón de Mateo, algo alejado de este y a una distancia entre 680 y 1000 m aproximadamente, siendo el sondeo S1 el más cercano al domo y el S5 el más alejado (ver Figura 3.1a y b). Estas muestras representan a las Tobas Blancas, a la formación *Mass Flow* y a los materiales de composición intermedia entre ambas y se consideran alejadas del domo. Ambas formaciones litológicas están, en mayor o en menor grado, alteradas.
- Por último, se tomaron un total de 86 muestras procedentes de 5 sondeos de testigo continuo (SE1, SE3, SE6, SE8 y SE10), realizados también por SÜD-CHEMIE, ESPAÑA, S.L. en la cantera sur del yacimiento, situada en las inmediaciones del domo volcánico (Figuras 3. 1 y 3. 2). Estas muestras representan a la formación de Tobas Blancas y a los niveles *Base Surge* intercalados entre ellas y se consideran cercanas al domo.

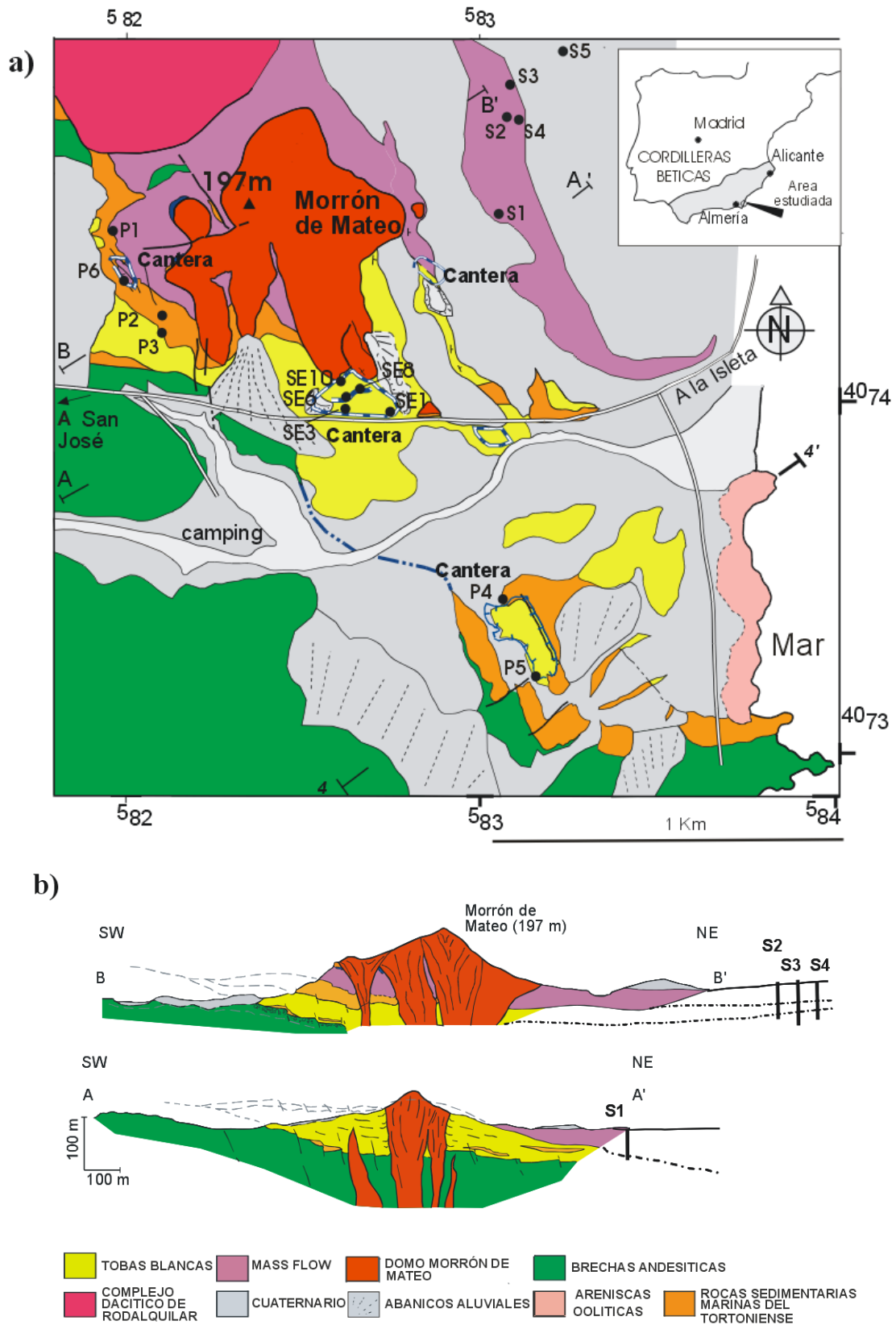


Figura 3.1. a) Mapa geológico del área de Morrón de Mateo mostrando la localización de los perfiles superficiales (P1, P2, P3, P6: cercanos al domo; P4, P5: alejados del domo) y los sondeos (SE1, SE3, SE6, SE8, SE10: cercanos al domo; S1, S2, S3, S4, S5: alejados del domo); b) cortes geológicos A-A' y B-B' mostrando la relación de la intrusión del domo con la secuencia vulcano-sedimentaria y la situación de los sondeos S1, S2, S3 y S4 (modificado de Fernández Soler, 2002).

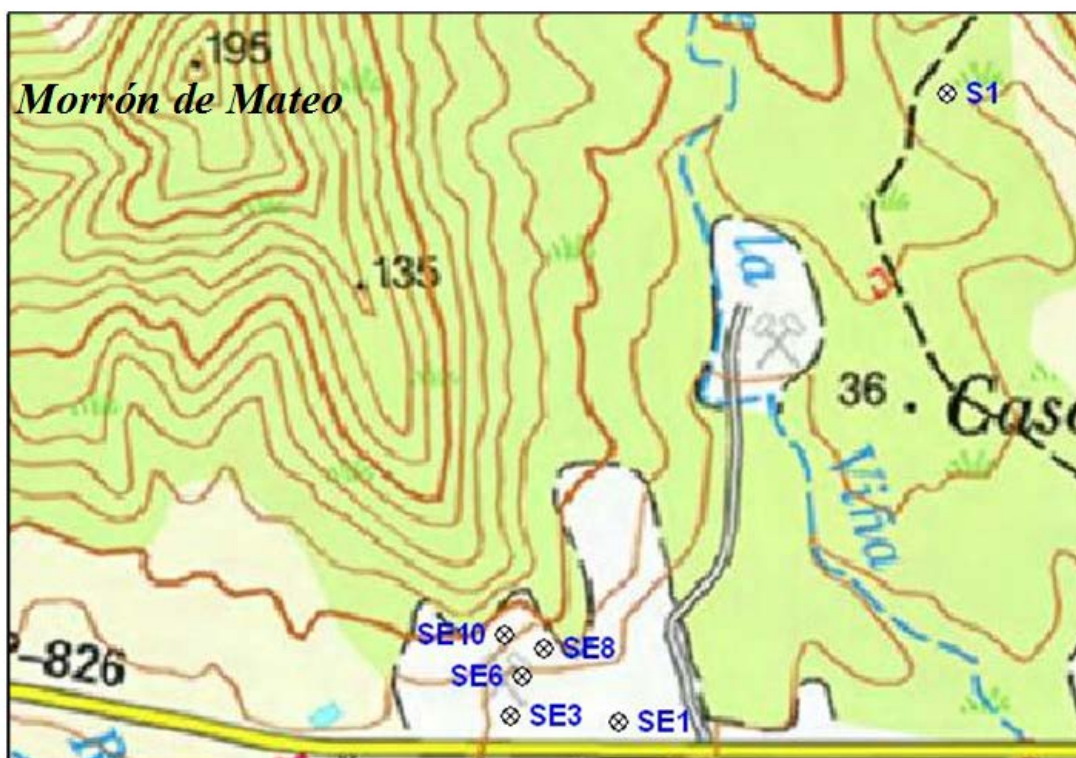


Figura 3.2. Detalle de la situación de los sondeos SE1, SE3, SE6, SE8 y SE10, realizados por SÜD-CHEMIE, ESPAÑA, S.L. en la cantera situada al sur del domo de Morrón de Mateo.

### 3. 1. 1. Muestras procedentes de los perfiles superficiales

Como se ha dicho anteriormente, estas muestras proceden de 6 perfiles superficiales, de los que el P1, P2, P3 y P6 están situados al oeste y a una distancia aproximada de 0.4 km en línea recta desde el pico de Morrón de Mateo; mientras que los perfiles P4 y P5 se sitúan al sur del área del domo de Morrón de Mateo, y a una distancia comprendida entre 1 y 1.2 km en línea recta desde el citado cerro, concretamente en la zona de El Murciano. En general, en todos los perfiles estaban representados: i) el nivel superior de la formación Tobas Blancas bentonitizadas, del que se tomaron las muestras más arcillosas; ii) el nivel mixto compuesto por una mezcla de biocalcarenitas y tobas blancas, y en el que ocasionalmente existen cantos blandos bentonitizados de hasta 10 cm de diámetro, del que se tomó alguna muestra; y iii) el nivel de biocalcarenitas, con una potencia variable entre 2 y 20 m. El nivel de biocalcarenitas se encuentra más o menos metasomatizado en función de su proximidad al domo volcánico, fenómeno que se encuentra bien representado en las muestras de los perfiles P1 y P6. Atendiendo a esta característica, las muestras de los perfiles P2 y P3 podrían considerarse parcialmente afectadas por dicho proceso, mientras que las de los perfiles P4 y P5 estarían sin

afectar (Figuras 3.1 y 3.3). La localización de estas muestras con respecto al domo y su naturaleza están recogidas en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Relación de las muestras tomadas sobre los perfiles superficiales, localización y formación litológica a la que pertenecen.

Perfil	Localización	Muestra	Formación Litológica
<b>P1</b>	Cerca del domo (420 m)	MTO-1	Tobas Blancas
		MTO-2	Mixta
		MTO-3	Biocalcarenitas
<b>P2</b>	Cerca del domo (380 m)	MTO-4	Tobas Blancas
		MTO-5	Mixta
		MTO-6	Biocalcarenitas
<b>P3</b>	Cerca del domo (440 m)	MTO-7	Tobas Blancas
		MTO-8	Mixta
		MTO-9	Biocalcarenitas
<b>P4</b>	Lejos del domo (1090 m)	MTO-10	Tobas Blancas
		MTO-11 A	Canto blando
		MTO-11 B	Mixta
		MTO-12	Mixta
		MTO-13	Biocalcarenitas
<b>P5</b>	Lejos del domo (1120 m)	MTO-14	Tobas Blancas
		MTO-15	Mixta
		MTO-16	Biocalcarenitas
		MTO-17	Biocalcarenitas
<b>P6</b>	Cerca del domo (413 m)	MTO-18	Tobas Blancas
		MTO-19	Mixta
		MTO-20	Biocalcarenitas

Todas las muestras de la formación Tobas Blancas bentonitizadas presentaban *in situ* tonalidades verdosas, mientras que una vez secadas a temperatura ambiente los tonos pasaron a la gama del marrón-beige. Igualmente ocurrió con las muestras de las formaciones Mixta y de las Biocalcarenitas. Cuando esta última formación se encuentra afectada por el proceso metasomático anteriormente indicado, las muestras presentan tonalidades pardo-rojizas, por la oxidación del Fe, así como una extremada compacidad.



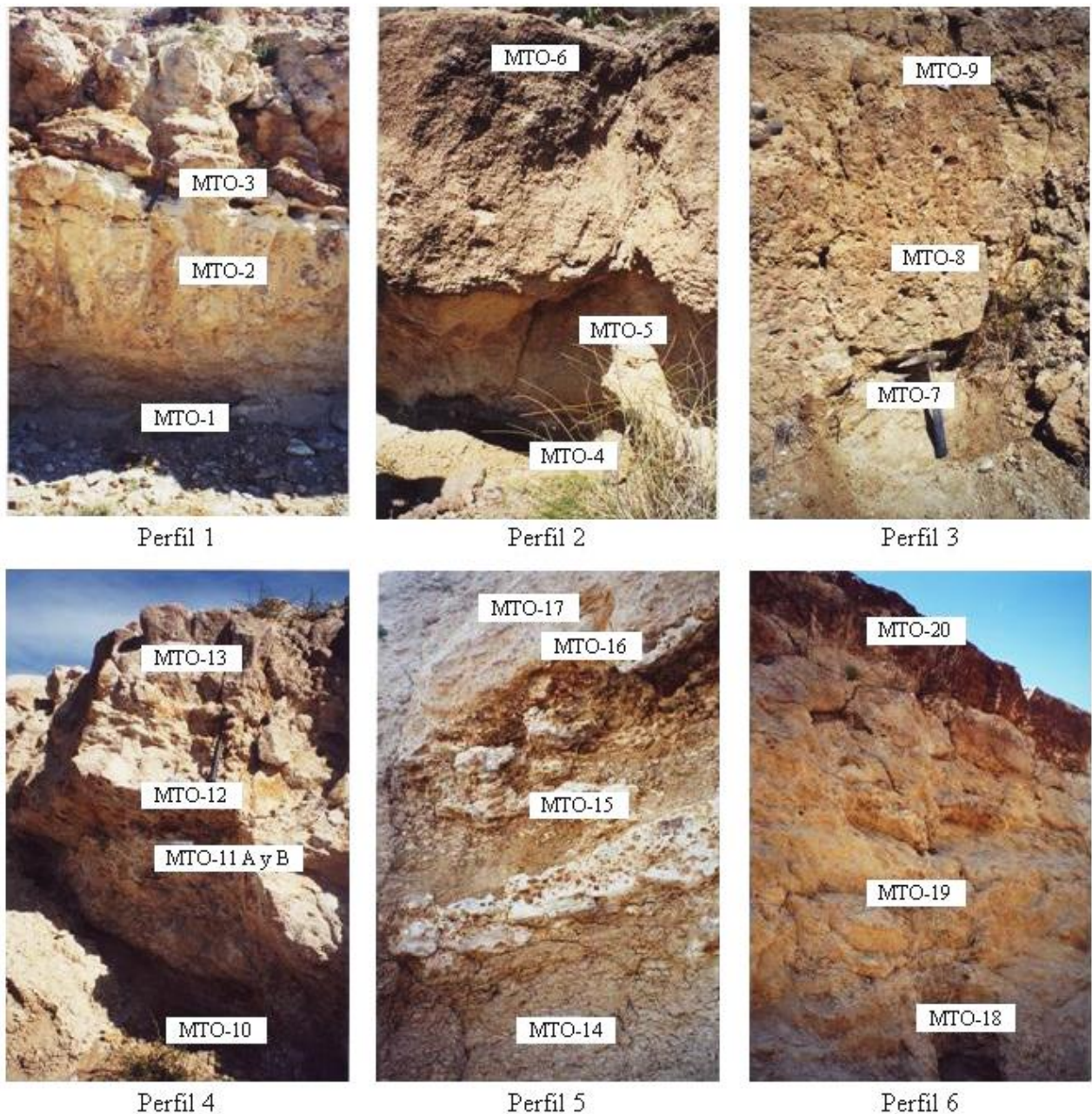


Figura 3.3. Imágenes de los seis perfiles, mostrando los puntos donde se tomaron las muestras a lo largo de la formación Tobas Blancas y de las Biocalcarentitas.

### 3. 1. 2. Muestras procedentes de los sondeos situados al NE del domo de Morrón de Mateo

Estas muestras proceden de 5 sondeos de testigo continuo (S1, S2, S3, S4 y S5) realizados al noreste del área de Morrón de Mateo y a una distancia comprendida entre 680 y 1000 m en línea recta del pico de Morrón de Mateo, siendo el sondeo S1 el más cercano al domo y el S5 el más alejado. La profundidad de los sondeos oscila entre 15 y 25 m. La situación de estos sondeos, así como dos perfiles geológicos NE-SO en los que se muestran la relación



geográfico-geológica entre éstos y el domo de Morrón de Mateo, y la correlación entre ellos están esquematizados en la Figura 3.1a y b.

Los sondeos S1, S2 y S4 se realizaron sobre los materiales de la formación *Mass Flow*; mientras que los sondeos S3 y S5 se situaron sobre materiales cuaternarios. Se tomaron 21 muestras de la formación *Mass Flow*, 8 de las Tobas Blancas y 2 muestras de las zonas de transición de una formación a otra. Los sondeos S1 y S5 atravesaron solamente la formación *Mass Flow*, mientras que los sondeos S2, S3 y S4 cortaron las formaciones *Mass Flow* y Tobas Blancas. La formación Tobas Blancas presenta, en esta zona, una potencia variable entre 3 y 6 m. Las 31 muestras procedentes de estos sondeos, su distribución, profundidad y litología están recogidas en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Relación de las muestras tomadas de los testigos de los sondeos situados al NE del domo, profundidad de las mismas y formación litológica a la que pertenecen.

Sondeo	Localización	Muestra	Profundidad (m)	Formación Litológica
S1	Lejos del domo (680 m)	S1M1	1.6	<i>Mass Flow</i>
		S1M2	2.6	
		S1M4	5.8	
		S1M5	6.8	
		S1M6	9.8	
		S1M7	14.4	
		S1M11	16.8	
S2	Lejos del domo (750 m)	S2M1	0.9	<i>Mass Flow</i>
		S2M3	3.3	
		S2M6	7.5	
		S2M7	8.7	Tobas Blancas
		S2M9	11.8	
		S2M10	13.5	
S3	Lejos del domo (800 m)	S3M2	2.0	<i>Mass Flow</i>
		S3M5	6.5	
		S3M7	11.1	
		S3M8	12.8	Tobas Blancas
		S3M9	13.8	
		S3M10	14.6	
		S3M11	17.4	Intermedia
S4	Lejos del domo (800 m)	S3M14	20.3	<i>Mas Flow</i>
		S4M1	1.5	<i>Mass Flow</i>
		S4M2	3.3	
		S4M3	5.7	
		S4M4	7.7	Toba Blancas
		S4M5	8.6	
		S4M6	9.7	Intermedia
S5	Lejos del domo (1000 m)	S4M7	11.6	<i>Mass Flow</i>
		S5M1	5.1	<i>Mas Flow</i>
		S5M2	8.7	
		S5M3	9.9	

Las muestras de la formación *Mass Flow* presentan tonalidades verde-grisáceas, son arenosas, de tamaño de grano grueso y está compuesta por fragmentos de naturaleza diferente, principalmente cuarzo, feldespatos y anfíboles, todos ellos englobados en una matriz de grano fino, parcialmente bentonitizada. En el sondeo S1 hay que resaltar que esta formación tiene una coloración más verdosa, una granulometría más fina ( $\approx 2\text{mm}$ ) y homométrica, con una matriz arcillosa de color verde (Figura 3.4a). Las muestras de la formación Tobas Blancas presentan tonalidades blanquecinas con tintes verdosos y amarillentos. Su aspecto es terroso y su compacidad variable (Figura 3.4b). Se encuentra bastante bentonitizada y contiene restos de minerales heredados, como fragmentos de anfíboles y feldespatos.

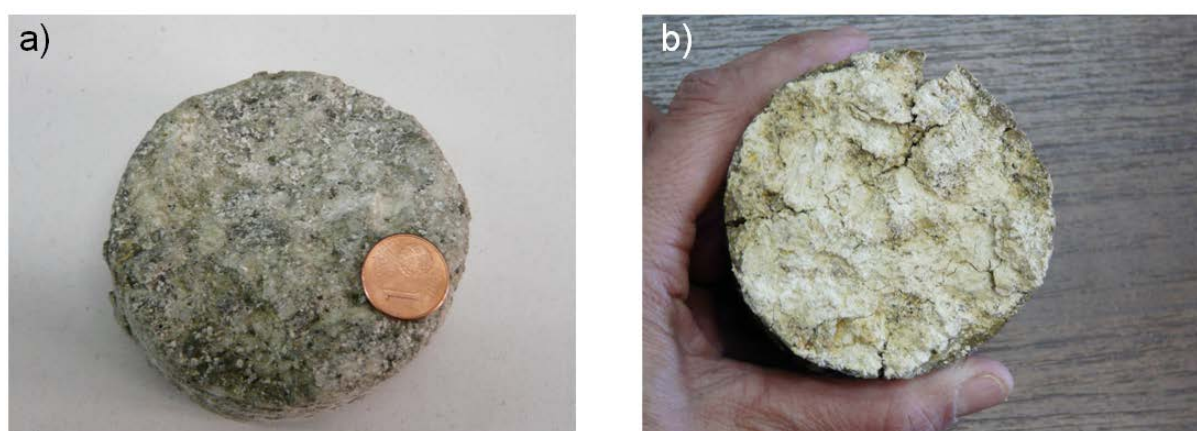


Figura 3.4. a) Aspecto de una muestra de la formación *Mass Flow* (muestra SIM11) en la que se observa la textura granuda y el color verdoso; b) Aspecto de una muestra de la formación Tobas Blancas (muestra S4M5) en la que se observa su avanzada bentonitización.

### 3. 1. 3. Muestras procedentes de los sondeos situados en la cantera sur del yacimiento de Morrón de Mateo

Como se ha dicho anteriormente, también se han tomado muestras de los testigos de los 5 sondeos (SE1, SE3, SE6, SE8, SE10) realizados en la antigua cantera de explotación de Minas de Gádor, situada en las inmediaciones y al sur del domo de Morrón de Mateo. De estos sondeos, el SE10 es el más cercano al domo y el SE1 el más alejado (ver Figuras 3.1 y 3.2). La profundidad de los sondeos oscila entre 24 y 33 m. Todos ellos cortan a la formación Tobas Blancas y a los niveles *Base Surge* intercalados (Figura 3.5). De la formación Tobas Blancas, con una potencia comprendida entre 20 y 30 m, aproximadamente, proceden la mayor parte de las muestras (72), mientras que de los niveles *Base Surge* sólo se tomaron 14. La distribución por sondeos de las muestras, así como su profundidad y la formación litológica de las que proceden se resume en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Relación de las muestras tomadas de los testigos de los sondeos situados en la cantera Sur del yacimiento, profundidad de las mismas y formación litológica a la que pertenecen.

Sondeo	Muestras	Profundidad (m)	Formación litológica
SE1	SE1M1	0.6	Tobas Blancas
	SE1M2	1.2	
	SE1M3	3.4	Nivel Base Surge
	SE1M5	5.6	Tobas Blancas
	SE1M7	6.9	
	SE1M9	8.0	
	SE1M10	8.8	
	SE1M11	10.0	
	SE1M13	11.3	
	SE1M14	13.0	
	SE1M16	14.9	
	SE1M17	15.9	
	SE1M18	17.0	
	SE1M20	19.0	
	SE1M21	20.8	
	SE1M22	21.2	Nivel Base Surge
SE3	SE3M1	1.7	Tobas Blancas
	SE3M3	2.9	
	SE3M4	3.4	
	SE3M6	4.7	
	SE3M7	5.6	
	SE3M9	6.8	
	SE3M10	8.1	Nivel Base Surge
	SE3M12	9.8	Tobas Blancas
	SE3M15	13.1	Nivel Base Surge
	SE3M16	13.7	
	SE3M17	14.5	
	SE3M18	16.0	Tobas Blancas
	SE3M20	17.5	
	SE3M21	18.5	
	SE3M23	20.0	
	SE3M25	21.6	Nivel Base Surge
	SE3M26	22.9	Tobas Blancas
	SE3M27	23.3	
SE6	SE6M1	1.6	Tobas Blancas
	SE6M2	1.9	
	SE6M4	4.1	
	SE6M6	5.4	
	SE6M8	6.7	Tobas Blanca-Grisáceas
	SE6M10	11.4	
	SE6M11	12.1	
	SE6M13	14.0	
	SE6M15	15.0	
	SE6M17	17.6	
	SE6M19	20.1	
	SE6M22	23.7	
	SE6M23	26.2	

Tabla 3.3. Relación de las muestras tomadas de los testigos de los sondeos situados en la cantera Sur del yacimiento, profundidad de las mismas y formación litológica a la que pertenecen (Continuación).

Sondeo	Muestras	Profundidad (m)	Formación litológica
SE8	SE8M2	3.1	Tobas Blancas
	SE8M3	4.0	
	SE8M5	5.1	
	SE8M6	7.2	
	SE8M7	8.1	
	SE8M8	8.9	
	SE8M10	10.2	
	SE8M11	11.2	
	SE8M12	11.9	Nivel <i>Base Surge</i>
	SE8M13	12.8	Tobas Blancas
	SE8M15	14.2	Nivel <i>Base Surge</i>
	SE8M17	15.7	Tobas Blancas
	SE8M19	16.8	Nivel <i>Base Surge</i>
	SE8M21	17.8	Tobas Blancas
	SE8M22	18.9	
	SE8M23	20.1	
	SE8M25	22.0	
	SE8M26	22.6	
	SE8M27	23.7	
SE10	SE10M1	1.5	Tobas Blancas
	SE10M3	3.2	
	SE10M4	4.1	
	SE10M6	5.4	
	SE10M9	7.4	Nivel <i>Base Surge</i>
	SE10M11	8.8	Tobas Blancas
	SE10M12	10.0	
	SE10M14	11.6	
	SE10M17	14.5	
	SE10M20	16.2	
	SE10M23	18.7	
	SE10M25	19.9	
	SE10M26	21.2	Nivel <i>Base Surge</i>
	SE10M29	24.6	
	SE10M31	26.1	Tobas Blancas
	SE10M33	28.3	
	SE10M35	28.8	
	SE10M36	30.7	
	SE10M37	31.5	Nivel <i>Base Surge</i>
	SE10M38	32.5	Tobas Blancas

En general, las muestras de la formación Tobas Blancas procedentes de estos sondeos presentan unas características similares a las descritas anteriormente, pero ligeramente más verdosas (Figura 3.6). En alguna de ellas se observan costras de óxidos de Mn y Fe. Su textura varía desde arcillosa a más arenosa dependiendo de los tramos que se consideren, de tal manera que en algunas se observan los cantos pumíticos sin alterar (Figura 3.7a). En el sondeo SE6 se observa un tramo de aproximadamente 20 m de espesor, con una tonalidad

blanco-grisácea, que se hace más oscura en profundidad, y que se ha considerado también como perteneciente a la formación Tobas Blancas (Figura 3.7b).



Figura 3.5. Frente de la cantera donde se ha realizado el sondeo SE1. En él se observan las capas de la formación Tobas Blancas alternando con los niveles *base surge*, presentando estratificación cruzada.



Figura 3.6. Aspecto de una muestra de la formación Tobas Blancas (muestra SE1M7) en la que se observan zonas de mayor alteración de coloración verdosa.



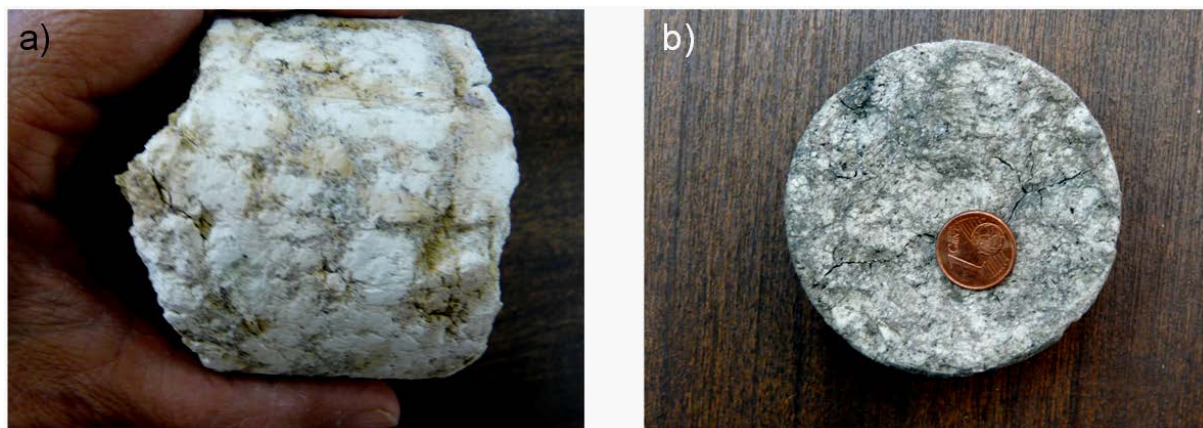


Figura 3.7. a) Aspecto de una muestra de la formación Tobas Blancas (muestra SE8M6) en la que se observan los cantos pumíticos; b) Aspecto de la toba blanca grisácea del sondeo SE6 (muestra SE6M19) en la que se aprecian sus característicos tonos grisáceos.

## 3. 2. MÉTODOS DE ESTUDIO

### 3. 2. 1. Preparación de las muestras

Tras el secado de las muestras en estufa a 40°C durante 48 h, un fragmento de ellas se reservó para su estudio mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), mientras que el resto se desagregó evitando su trituración al objeto de no falsear el tamaño de grano de los filossilicatos. Tras su homogeneización y cuarteo se obtuvieron dos alícuotas de 25 g. Una de ellas se reservó sin tratamiento mecánico alguno para obtener la fracción  $<2\ \mu\text{m}$ , mientras que la otra se molió a un tamaño  $<63\ \mu\text{m}$ , utilizando un molino de bolas de ágata y un tamiz de la serie ASTM, con tela de nylon, para evitar contaminaciones. Tras una nueva homogeneización y cuarteo se obtuvieron las alícuotas necesarias para realizar los diferentes estudios de caracterización.

### 3. 2. 2. Caracterización mineralógica

La determinación mineralógica de la muestra total y de la fracción  $<2\ \mu\text{m}$  se ha realizado mediante Difracción de Rayos X (DRX), utilizando un difractómetro Philips, modelo “X Pert-MPD”, del Departamento de Energía del CIEMAT (Madrid), la radiación  $K\alpha$  del Cu y una velocidad de exploración de  $0.04^\circ/\text{s}$ . El rango explorado fue el comprendido entre  $2^\circ$  y  $70^\circ$  de  $2\theta$  para la muestra total y entre  $2^\circ$  y  $30^\circ$  de  $2\theta$  para la fracción  $<2\ \mu\text{m}$ . El método usado para la muestra total fue el de “polvo policristalino desorientado”, mientras que para la fracción  $<2\ \mu\text{m}$  se utilizó el método del agregado orientado (AO). La fracción arcillosa se obtuvo a partir de las

alícuotas desagregadas, y utilizando el método de suspensión/decantación, según la Ley de Stokes.

Antes de obtener la fracción arcillosa en algunas muestras, se eliminaron los carbonatos presentes en ellas, previamente determinados por DRX en la muestra total. Para este tratamiento se siguió el procedimiento propuesto por Jackson (1969), y que está recogido en Moore y Reynolds (1997). El tratamiento consiste en atacar la muestra con una disolución acuosa de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (27mL)- $\text{CH}_3\text{COONa}$  (82g), tamponada a pH 5 con NaOH. El volumen total de esta disolución debe ser de 1L. Con el fin de evitar la coagulación de la suspensión arcillosa, las muestras, una vez desprovistas de carbonatos, fueron repetidamente lavadas con agua destilada hasta su total dispersión y suspensión. Tras el lavado y agitación, las muestras se pusieron en suspensión en probetas de decantación de 1L, usando agua destilada. Tras la decantación de la suspensión durante 8 horas se extrajeron los 10 cm superiores de la probeta en los que, según la ley de Stokes, estaría concentrada la fracción  $<2\ \mu\text{m}$ . Después de repetir esta operación varias veces, al objeto de disponer de suficiente cantidad de muestra y de que ésta fuese representativa, se prepararon los AO sobre porta-muestras de vidrio. Para su estudio por DRX, se realizaron AO secados al aire (AON), solvatados con etilenglicol (AO+EG) y calentados a  $550^\circ\text{C}$  durante una hora (AO+ $550^\circ\text{C}$ ).

Con el fin de determinar el espaciado de la reflexión (060) se realizaron difractogramas de polvo desorientado de la fracción arcillosa, ya que en ella es menos probable la existencia de cuarzo, mineral cuya reflexión (060) coincide con la de las esmectitas trioctaédricas.

Los análisis mineralógicos semicuantitativos se han llevado a cabo teniendo en cuenta el área de las reflexiones diagnóstico de cada mineral y su poder reflectante. En la Tabla 3.4 se recogen los poderes reflectantes de los minerales diferenciados, de acuerdo con Schultz (1964) y Barahona (1974). Para caracterizar los minerales interestratificados se ha utilizado el programa Newmod (Reynolds, 1985), mediante el que se pueden simular difractogramas de mezclas de filosilicatos conocidos. Estos diagramas teóricos se comparan con los experimentales hasta conseguir, mediante aproximaciones sucesivas, una coincidencia total o muy aproximada entre ambos difractogramas.

Tabla 3.4. Reflexiones y poderes reflectantes utilizados para el análisis mineralógico semicuantitativo, según Schultz (1964) y Barahona (1974).

<b>MINERAL</b>	<b>REFLEXIÓN (Å)</b>	<b>PODER REFLECTANTE</b>
<b>Método de Polvo</b>		
Cuarzo	3.34	1.50
Plagioclasa	3.18	1
Feldespatos-K	3.24	1
Mordenita	3.47	1
Clinoptilolita	9.0	1
Calcita	3.03	1
Dolomita	2.89	1
Anfíboles	8.4	1
Filosilicatos	4.45	0.15
Cristobalita	4.04	1
<b>Agregados Orientados</b>		
Esmectita	17	4
Ilita	10	1

### 3. 2. 3. Caracterización textural

El estudio de la morfología de los minerales, las relaciones texturales entre ellos, y la identificación de los minerales accesorios, no detectados por DRX, se llevó a cabo mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).

Los equipos MEB utilizados han sido de la marca Zeiss, modelos DSM 960 y EVO LS15, equipados ambos con sistemas analíticos por Dispersión de Energía de rayos X (EDX) LINK (eXL) y pertenecientes al Departamento de Medio Ambiente del CIEMAT. El estudio mediante MEB se ha realizado tanto sobre superficies frescas de fragmentos representativos de las muestras, como sobre láminas delgadas y pulidas, previamente sombreadas con Au o C, según se pretendiera obtener imágenes electrónicas o análisis químicos, respectivamente; de esta manera, las muestras se hicieron conductoras. Además, de los análisis químicos semicuantitativos de los minerales, se tomaron más de un centenar de imágenes electrónicas, en electrones retrodispersados, para ilustrar sus características texturales más representativas. Con el fin de obtener imágenes electrónicas de mayor resolución, se ha utilizado también un microscopio MEB con cañón de emisión de campo (MEB-FEG) “Field Emission Gun



(FEG)”, marca JEOL, modelo JSM 6330F, del Centro Nacional de Microscopía Electrónica, de la Universidad Complutense de Madrid.

Las características texturales de los minerales de la arcilla se han estudiado además mediante MET, utilizando un equipo JEOL, modelo JEM 2100, del Centro Nacional de Microscopía Electrónica. Las muestras se prepararon siguiendo el procedimiento de Tessier (1984), que esencialmente consiste en: i) sumergir la muestra en agar-agar ultrapuro al 2 % en agua bidestilada para evitar su desagregación; ii) hidratar la muestra en una atmósfera con humedad controlada del 85% durante una noche, al objeto de alcanzar el equilibrio hídrico; iii) reemplazar el agua por etanol y óxido de propileno por sucesivos baños: cuatro en etanol, tres en mezclas de etanol y óxido de propileno, en distintas proporciones, y cuatro en propileno al 100 %; iv) sustituir el óxido de propileno por la resina Spurr, mediante dos baños: el primero utilizando una mezcla, en partes iguales, de óxido de propileno y la resina; y el segundo solamente utilizando la resina al 100 % y un acelerador para la polimerización de la misma; v) embutir la muestra en moldes de silicona, calentándola en estufa durante 72h a 70° C, hasta su total polimerización; vi) cortar la muestra, previamente enfriada, en secciones ultra-finas (50nm) con un ultra-microtomo. Esta última operación se realizó en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica, de la Universidad Complutense de Madrid. La observación y las imágenes electrónicas obtenidas sobre estas secciones, particularmente las paralelas al eje “c” de los minerales laminares, ha permitido medir directamente los espaciados interlaminares de los minerales de la arcilla y su variación a lo largo de un mismo cristal.

#### **3. 2. 4. Análisis químico**

El análisis químico elemental (elementos mayores, menores y traza) de las muestras se ha llevado a cabo en los Laboratorios de Química Analítica del CIEMAT, empleando las siguientes técnicas analíticas:

El  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  total,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaO}$ , As, Ba, Ce, Co, Cr, Cu, La, Ni, Sr, V, Y, Zn y Zr fueron determinados mediante Análisis por Espectrometría de Emisión Atómica con fuente de Plasma Acoplado por Inducción (ICP-AES), marca JOBIN YVON modelo JY-48 y JY-38; mientras que el  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  y Li se midieron por Espectrometría de Emisión Atómica con Llama (FAES) con un equipo PERKIN-ELMER modelo 2280.

Previamente al análisis de las muestras problema, se disolvieron tres alícuotas de los materiales de referencia: SRM 97b, SRM 98b, para muestras arcillosas, y SRM 88b, para muestras ricas en carbonatos, con el objeto de llevar a cabo la validación de los análisis. Para ello se utilizó una mezcla de HF y agua regia en un vaso de precipitado de teflón, calentándolo durante una noche. Una vez enfriado, el exceso de HF fue eliminado añadiendo  $\text{HClO}_4$ , evaporando la solución bajo una lámpara de infrarrojos. Finalmente, el residuo se disolvió en  $\text{HNO}_3$  diluido. Para el análisis del  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  y  $\text{TiO}_2$  las muestras disueltas se diluyeron cinco veces, añadiéndole, como estándar interno 20 mg/L de Y con el fin de mejorar la precisión de las medidas. Las incertidumbres de los datos analíticos debidas a la preparación de las muestras, a la calibración del equipo y la reproducibilidad de las medidas, a corto y largo plazo, fue menor del 1 % para los elementos mayores, y menor del 5 % para los traza.

El análisis del U se realizó por Fosforimetría Cinética inducida por láser, utilizando un equipo KPA-11 de Chemchek Instruments Inc. Previamente se realizó una digestión ácida ( $\text{ClH}$ ,  $\text{NO}_3\text{H}$ ,  $\text{FH}$ ) de la muestra en horno de microondas.

El C total y el S fueron determinados utilizando un analizador elemental Leco modelo CS-244. A fin de comprobar la precisión de los datos obtenidos, se realizaron regularmente análisis del estándar de suelos: Soil # 1 de EuroVector S.P.A. (Milán, Italia); el C inorgánico se obtuvo a partir del valor de la pérdida de peso de la muestra, después de calcinarla a  $950^\circ\text{C}$ ; mientras que el Análisis del  $\text{FeO}$  se realizó por el método de Sánchez Ledesma *et al.* (1990).

La determinación del  $\text{H}_2\text{O}^-$  y  $\text{H}_2\text{O}^+$  se realizó mediante Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico (ATD+ATG) utilizando un sistema TG/DTA 6300 de Seiko Instruments Inc. (Chiba, Japón). El equipo fue calibrado utilizando un oxalato de calcio monohidratado ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) de alta pureza, de la marca Alfa Aesar (Karlsruhe, Alemania).

El análisis químico elemental se ha completado con la determinación de la  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  lábiles, con el fin de conocer el contenido de óxidos que no están presentes en las estructuras de los minerales de la arcilla. El  $\text{SiO}_2$  lábil de las muestras de la formación Tobas Blancas fue extraída por el método de Ross y Hendrick (1945) y determinada por espectrofotometría UV-Vis, usando un equipo Beckman DU-7 de Beckman Instruments Inc.

(Irvine, CA, USA), y siguiendo el método propuesto por la *U.S. Environmental Protection Agency* (1983). La alúmina y el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  lábiles fueron extraídos de acuerdo con el método propuesto por Quejido *et al.* (1988) y determinados por ICP-AES, marca JOBIN YVON, modelo JY-48 y JY-38, utilizando una calibración con ajuste de la matriz.

La determinación de la composición química de las partículas de esmectita se ha realizado mediante MET, utilizando un microscopio JEOL, modelo JEM 2000FX con voltaje de aceleración de 200Kv, equipado con un sistema analítico por Dispersión de Energía de rayos X (EDX) LINK modelo ISIS 300 de Oxford, con una resolución de 136 eV a 5.39 KeV y con un detector de Si (Li) LINK pentafet, también perteneciente al Centro Nacional de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid. El equipo para la cuantificación de microanálisis utiliza patrones teóricos suministrados por el fabricante. Mediante esta técnica se caracterizó la morfología de las partículas y se determinó su composición química mediante microanálisis puntuales.

Las muestras se prepararon dispersando una pequeña cantidad de sólido ( $< 2\mu\text{m}$ ) en acetona mediante ultrasonidos. A continuación, una gota de la suspensión se depositó sobre una rejilla portamuestras de Cu, sobre la que previamente se había depositado acetato butirato de celulosa. Posteriormente, la muestra fue sombreada con carbono, con el fin de hacerla más conductora y estable al haz de electrones. A partir de los datos químicos obtenidos mediante esta técnica, se calculó la fórmula estructural de las esmectitas sobre la base de 22 oxígenos por celda unidad. Todo el Fe se consideró en forma de  $\text{Fe}^{3+}$ , por la limitación de la técnica. No obstante, conviene advertir que proporciones más o menos pequeñas de  $\text{Fe}^{2+}$  están presentes en las muestras analizadas.

Los análisis químicos de la corrensite se realizaron sobre láminas delgadas y pulidas de las muestras, utilizando el equipo MEB+EDX Zeiss, modelo EVO LS15 y siguiendo el mismo procedimiento propuesto por Inoue y Utada (1991). La fórmula estructural fue calculada sobre la base de 50 oxígenos por celda unidad, y asumiendo que todo el Fe está como  $\text{Fe}^{2+}$ .

### 3. 2. 5. Isótopos estables en esmectitas y carbonatos

Las medidas de los valores  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^2\text{H}$  de las esmectitas, se determinaron en el Laboratorio de Isótopos Estables de la Universidad de Western Ontario (Canadá). Antes de determinar el  $\delta^{18}\text{O}$ , se eliminaron químicamente los geles y materiales amorfos por medio de ataques

químicos. Además, las muestras fueron desgasificadas en vacío y a 150° C, durante 12 h, para eliminar el agua adsorbida y la interlaminar. El oxígeno fue extraído por reacción con  $\text{ClF}_3$ , purificándose y convirtiéndose posteriormente en  $\text{CO}_2$  en una línea de vacío similar a la descrita por Clayton y Mayeda (1963). Para medir el H, éste fue extraído de la muestra usando el método de reducción del U de Bigeleisen *et al.* (1952), modificado por Keyser y O'Neil (1984) y Vennemann y O'Neil (1993). Las medidas de las razones isotópicas se realizaron usando un espectrómetro de masas Prism II. Los resultados isotópicos fueron referidos como valores de unidad de delta ( $\delta$ ) en parte por mil (‰), en relación al valor medio estándar (OIEA, Viena) ( $V_{\text{SMOW}}$ ) (Coplen, 1994). La reproducibilidad fue mayor de  $\pm 0.2$  ‰ y  $\pm 2$  ‰ para  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta\text{D}$ , respectivamente.

Las medidas isotópicas  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^{13}\text{C}$  de los carbonatos se determinaron en el Laboratorio de Isótopos Estables de la Estación Experimental del Zaidín (CSIC, Granada). Las muestras fueron tratadas con  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ultrapuro durante 12 h en un baño termostático a 25° C (McCrea, 1950). Las muestras que presentan calcita y dolomita como componentes mayoritarios, minoritarios o traza fueron tratadas según el método Al-Aasm *et al.* (1990). Sobre el  $\text{CO}_2$  obtenido se realizaron los análisis isotópicos con un espectrómetro de masas Finigan MAT 251. El error experimental para  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  fue menor de  $\pm 0.15$  ‰, usando los estándares internos Carrara y EEZ-1, previamente comparados con los estándares NBS-18 y NBS-19. Todas las muestras fueron comparadas con un  $\text{CO}_2$  de referencia obtenido de una calcita estándar. Los valores del oxígeno fueron recalculados teniendo en cuenta que el factor de fraccionamiento para la descomposición del  $\text{CO}_2$  de la dolomita es 1.01065 a 50° C (Rosembaum y Sheppard, 1986) y para el de la calcita de 1.01044 a 25° C (Kim y O'Neil, 1997).

### 3. 2. 6. Isótopos de Sr y relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

Para la determinación de los contenidos en Sr y de las relaciones isotópicas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en los carbonatos se procedió, primero, a la extracción selectiva de dicha fracción mediante la solución de Morgan a pH= 4.5. Posteriormente, para la determinación de las relaciones  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , las soluciones se pasaron por 10 mL de resina de intercambio catiónico Dowex 50x8. Aunque la extracción del Sr se realizó en el Laboratorio de Química Analítica del CIEMAT, las relaciones isotópicas se midieron en el Laboratorio de Geoquímica de la Universidad de Granada, mediante un Espectrómetro de Masas con fuente de Ionización

Térmica (EMIT) Finnigan MAT 262 (Thermo Corp., Bremen, Alemania), usando la detección estática de los iones positivos del elemento. Las muestras fueron depositadas sobre un filamento de Re, y las masas fueron corregidas utilizando la relación  $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0.1194$ . Los valores de las concentraciones de los blancos usados en el proceso están por debajo 0.6 mg.

### 3. 2. 7. Espectroscopia de Infrarrojo

El estudio mediante Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (IRTF) se ha realizado en la fracción  $<2\ \mu\text{m}$  de muestras seleccionadas, utilizando un equipo Nicolet 6700 con detector DTGS KBr, mediante la técnica de transmisión con muestra sólida prensada con KBr en condiciones ambientales. Este estudio se ha realizado en los laboratorios de la Unidad de Geología Ambiental del Departamento de Medio Ambiente del CIEMAT.

Para la preparación de las muestras se mezclaron, en un mortero de ágata, 1 mg de muestra con 200 mg de KBr. Esta mezcla se comprimió en una prensa mecánica de troquel para formar una pastilla translúcida, a través de la cual puede pasar el rayo de luz del espectrómetro. Los espectros se realizaron después de 32 barridos, con una resolución de  $4\ \text{cm}^{-1}$ . Tras este primer análisis, se realizó un segundo espectro de la muestra secada a  $110^\circ\text{C}$  durante 24 h. De esta manera se eliminó la humedad de la muestra al objeto de que ninguna banda debida al agua interfiriera en el análisis.

Los espectros de IRTF de las muestras se han obtenido en la región del infrarrojo medio, entre  $4000$  y  $400\ \text{cm}^{-1}$  y se examinaron haciendo especial énfasis en la región de tensión de los grupos hidroxilo ( $3800\text{-}3200\ \text{cm}^{-1}$ ) y en la región por debajo de los  $1200\ \text{cm}^{-1}$ , donde aparecen la absorciones intensas Si-O y las bandas de deformación de los grupos OH. Las muestras analizadas se han comparado con las bandas vibracionales características de diferentes minerales de la arcilla (Van der Marel y Beutelspacher, 1976).

### 3.2.8. Espectroscopia Mössbauer

La espectroscopia Mössbauer es una técnica que se basa en la absorción, por una muestra, de los rayos gamma emitidos por una fuente radiactiva, siempre que la muestra contenga el mismo isótopo que la fuente (Goodman, 1994), que en este caso es el Fe. Esta absorción se puede romper por la interacción del átomo Mössbauer con su entorno químico, dando lugar a las llamadas interacciones hiperfinas. Las interacciones hiperfinas se pueden cuantificar

mediante los tres parámetros Mössbauer característicos: a) el desplazamiento isomérico ( $\delta$ ), que proporciona información acerca del estado de oxidación y de la coordinación del Fe; b) el desdoblamiento cuadrupolar ( $\Delta$ ), que proporciona información sobre el estado de oxidación del Fe, el tipo de coordinación y la distorsión de la red; y c) el campo magnético hiperfino (H), que aporta información de las posibles fases magnéticas presentes en la muestra. La interacción magnética produce el desdoblamiento de los niveles nucleares, de modo que en el  $^{57}\text{Fe}$  son posibles seis transiciones, por lo que la interacción se refleja, en un espectro Mössbauer por la aparición de un sextete.

El análisis mediante espectroscopia Mössbauer se ha realizado en los laboratorios del Instituto de Química-Física “Rocasolano” del CSIC (Madrid). Los espectros se registraron en un espectrómetro convencional de aceleración constante, con una fuente de  $^{57}\text{Co}$  encapsulada en una matriz de Rh, con un espesor efectivo de la muestra absorbente (muestra problema) de aproximadamente  $10\text{mg Fe/cm}^2$ , a temperatura ambiente ( $300^\circ\text{K}$ ) y en el modo de transmisión. En dos muestras se hicieron también espectros a  $16^\circ\text{K}$ , usando un criostato de ciclo cerrado de He. La escala de velocidades se calibró usando una hoja de  $\alpha\text{-Fe}$  de  $12\text{ }\mu\text{m}$  de espesor y los desplazamientos isoméricos se refirieron al centroide del espectro del  $\alpha\text{-Fe}$ , a temperatura ambiente. Los espectros se ajustaron siguiendo las restricciones habituales de igual anchura y área para las dos líneas de un doblete; y anchuras iguales y áreas en la relación 3:2:1:1:2:3 para las seis líneas de un sextete.

La espectroscopia Mössbauer ha permitido conocer si el Fe está presente en las muestras como óxidos libres o si ocupa posiciones estructurales en los minerales de la arcilla. En este caso, se ha determinado la proporción de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  y la coordinación del Fe en la estructura de las esmectitas (tetraédrica u octaédrica).



## **CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**





## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se exponen los resultados correspondientes a la caracterización de las muestras, procedentes de zonas cercanas y lejanas al domo de Morrón de Mateo, las cuales se han tomado de perfiles superficiales y testigos de sondeos (Tabla 4.1), como ya se ha explicado. Al mismo tiempo, los resultados han sido discutidos para obtener unas conclusiones preliminares, que después son recogidas en el capítulo de conclusiones generales de este trabajo.

Este capítulo se ha dividido en cinco apartados, atendiendo principalmente a las técnicas de estudio empleadas. De esta manera, en el primero, se describe la composición mineralógica y las características texturales de las muestras. El segundo está dedicado al estudio geoquímico elemental de la muestra total y de la fracción  $<2\ \mu\text{m}$ , así como al estudio cristaloquímico de los minerales de la arcilla. El tercero, está enfocado a la caracterización isotópica de los carbonatos y las esmectitas de muestras tomadas en los perfiles superficiales. En el apartado cuarto se estudia, mediante Espectroscopia de Infrarrojo por Transformadas de Fourier (IRTF), la fracción  $<2\ \mu\text{m}$  de muestras representativas; mientras que el quinto, y último, está dedicado a la caracterización de la fracción  $<2\ \mu\text{m}$ , por Espectroscopia Mössbauer, de algunas muestras representativas del sistema estudiado.

Tabla 4.1. Relación de la procedencia de las muestras, situación respecto al domo y formaciones litológicas estudiadas.

PROCEDENCIA MUESTRAS	SITUACIÓN RESPECTO AL DOMO	LITOLOGIA
<b>Perfiles superficiales</b>	Cercanos y lejanos al domo	- Tobas Blancas - Mixta - Biocalcarenitas
<b>Sondeos</b>	Sondeos lejanos (NE del domo)	- Tobas Blancas - <i>Mass Flow</i>
	Sondeos cercanos (Cantera Sur del yacimiento)	- Tobas Blancas - <i>Base Surge</i>

## 4.1. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA

La caracterización mineralógica comprende, por un lado, la determinación de la composición mineralógica semicuantitativa, mediante DRX, de todas las muestras, tanto de la muestra total como de sus respectivas fracciones  $<2\ \mu\text{m}$ , y por otro, el estudio morfológico y textural de los minerales de muestras seleccionadas, mediante Microscopía Electrónica de Barrido con un sistema analítico de Dispersión de Energía de Rayos X acoplado (MEB+EDX). Además, al objeto de completar la caracterización textural de los minerales de la arcilla, se ha realizado el estudio de preparaciones orientadas mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), utilizando muestras embutidas en resina y cortadas con ultramicrotomo.

En primer lugar, se describen las muestras procedentes de los **perfiles superficiales** y después, las muestras tomadas de los **testigos de sondeos**, en ambos casos de zonas cercanas y alejadas del domo.

### 4.1.1. Muestras procedentes de los Perfiles Superficiales

De estos perfiles se han estudiado muestras correspondientes a la formación Tobas Blancas, a la formación Mixta y al nivel de Biocalcarenitas de zonas cercanas y alejadas del domo (ver Tabla 4.1). En el estudio se ha hecho especial hincapié en las características de las esmectitas y de los carbonatos, con el fin de conocer si estos minerales fueron o no afectados por algún proceso de transformación posterior a su formación. Este objetivo se ha pretendido alcanzar comparando los aspectos mineralógicos y texturales de las muestras próximas y lejanas al domo volcánico.

#### 4.1.1.1. Composición mineralógica por DRX

##### *i) Muestra Total*

La composición mineralógica semicuantitativa de la muestra total, obtenida por DRX, está recogida en la Tabla 4.2, en la que se distinguen las muestras de las tres formaciones estudiadas. Los minerales identificados en las muestras son: filosilicatos, plagioclasas, feldespato-K, cuarzo, calcita, dolomita, clinoptilolita, mordenita, cristobalita y anfíboles. De ellos, los feldespatos, el cuarzo y los anfíboles generalmente son minerales heredados. Los

filosilicatos, la clinoptilolita, mordenita, la cristobalita y la dolomita son productos de alteración, mientras que la calcita es la fracción química o bioclástica.

Las muestras de la **formación Tobas Blancas** están constituidas, por orden de abundancia, por filosilicatos, plagioclasas, calcita, cristobalita, cuarzo, clinoptilolita y, ocasionalmente, feldespato-K, anfíboles y mordenita, estos tres últimos minerales, junto con la clinoptilolita, se encuentran en contenidos iguales o menores al 6 %. Los minerales mayoritarios en todas las muestras son los filosilicatos, con unos contenidos comprendidos entre el 42 y 81 %. El contenido en plagioclasas es mayor que el del cuarzo, el cual siempre está en bajas proporciones, comprendidas entre trazas y el 5 %. La calcita y la cristobalita están presentes en casi todas las muestras y en cantidades muy variables, alcanzando hasta el 31 % y el 12 %, respectivamente. Hay que destacar la presencia de contenidos importantes de dolomita (14 %) en la muestra MTO-18, cercana al domo. La composición mineralógica obtenida está de acuerdo con la aportada por otros autores (Caballero *et al.*, 1985b; Linares *et al.*, 1993; Delgado, 1993).

Las muestras de la **formaciones Mixta y Biocalcarenitas** están constituidas fundamentalmente por calcita, en cantidades elevadas y muy variables, comprendidas entre el 38 % en una muestra de la formación Mixta y el 82 % en una procedente de las biocalcarenitas. Además, presentan filosilicatos, con contenidos de hasta el 28 %, en muestras de la formación Mixta. Las plagioclasas, la cristobalita y el cuarzo están presentes en todas las muestras en proporciones subordinadas; mientras que el feldespato-K y los anfíboles se encuentran ocasionalmente, en contenidos muy minoritarios. En relación a las zeolitas, solamente se ha identificado clinoptilolita, que está presente en casi todas las muestras y en contenidos variables entre trazas y 18 %. También hay que destacar la presencia de dolomita en algunas muestras cercanas al domo, en cantidades comprendidas entre trazas y 14 %.

Tabla 4.2. Composición mineralógica semicuantitativa, determinada por DRX y expresada en %, de la muestra total de las formaciones Tobas Blancas, Biocalcarenitas y Mixta, tomadas en perfiles superficiales.

Perfil	Muestra	Litología	Fil	Qz	Plg	FdK	Anf	Clin	Mord	Cris	Cc	Dol
P1 Cercano	<b>MTO-1</b>	Tobas B.	65	5	14	4	Tr	Tr	Tr	12	0	0
	<b>MTO-2</b>	Mixta	18	2	4	2	Tr	3	0	6	59	6
	<b>MTO-3</b>	Biocalc.	Tr	2	7	Tr	Tr	7	0	14	57	13
P2 Cercano	<b>MTO-4</b>	Tobas B.	59	4	Tr	6	Tr	Tr	Tr	0	31	0
	<b>MTO-5</b>	Mixta	28	3	8	Tr	Tr	0	0	Tr	59	2
	<b>MTO-6</b>	Biocalc.	7	3	6	0	0	0	0	0	82	2
P3 Cercano	<b>MTO-7</b>	Tobas B.	50	5	15	0	0	2	Tr	10	18	0
	<b>MTO-8</b>	Mixta	10	4	14	Tr	Tr	18	0	7	47	0
	<b>MTO-9</b>	Biocalc.	8	7	14	Tr	0	5	0	6	54	6
P4 Lejano	<b>MTO-10</b>	Tobas B.	56	5	23	0	Tr	Tr	Tr	6	10	0
	<b>MTO-11a</b>	C.B.	88	Tr	4	0	0	Tr	Tr	Tr	8	0
	<b>MTO-11b</b>	Mixta	27	13	7	8	Tr	3	0	Tr	42	0
	<b>MTO-12</b>	Mixta	27	12	12	Tr	2	6	0	3	38	0
	<b>MTO-13</b>	Biocalc.	15	9	8	0	Tr	4	0	5	59	0
P5 Lejano	<b>MTO-14</b>	Tobas B.	81	2	5	3	0	Tr	0	9	0	0
	<b>MTO-15</b>	Mixta	24	Tr	8	Tr	2	7	0	12	47	0
	<b>MTO-16</b>	Biocalc.	16	2	10	Tr	2	6	0	16	48	0
	<b>MTO-17</b>	Biocalc.	13	2	13	0	2	18	0	13	39	0
P6 Cercano	<b>MTO-18</b>	Tobas B.	42	Tr	10	0	0	Tr	0	9	25	14
	<b>MTO-19</b>	Mixta	25	2	7	0	2	0	0	6	58	Tr
	<b>MTO-20</b>	Biocalc.	Tr	13	4	0	0	Tr	0	10	73	0

Tobas B.: Tobas Blancas; Biocalc: Biocalcarenitas; C.B.: Canto blanco; Fil: Filosilicatos; Qz: Cuarzo; Plg: plagioclasa; FdK: feldespato-K; Anf: Anfíboles; Clin: Clinoptilolita; Mord: Mordenita; Cris: Cristobalita; Cc: Calcita; Dol: Dolomita; Tr: Trazas.

Los datos obtenidos de la composición mineralógica en la muestra total indican que no existen grandes diferencias entre las muestras cercanas y lejanas al domo, excepto en lo que se refiere a la presencia de dolomita en las muestras cercanas, mineral que no se ha detectado en las muestras lejanas al domo.

## ii) Fracción <2 µm

La composición mineralógica de la fracción arcillosa (<2 µm) de las muestras de la formación Tobas Blancas está recogida en la Tabla 4.3. Los datos indican que tanto las muestras cercanas como las lejanas al domo están fundamentalmente constituidas por esmectita y, ocasionalmente, por contenidos menores de cristobalita, plagioclasa, calcita y dolomita. En la Figura 4.1 se reproducen algunos difractogramas representativos de los dos grupos de muestras. Se observa que los difractogramas de las dos muestras son similares y que presentan características propias de una esmectita expandible. Así, los dos difractogramas AON tienen una reflexión intensa a 14.8 Å (001) y otras menores a 4.90 Å (003), 3.60 Å (004) y 3.00 Å (005). Al tratar la muestra con EG, las reflexiones citadas expanden a aproximadamente 16.7 Å (001), 8.40 Å (002), 5.60 Å (003), 4.24 Å (004), 3.36 Å (005),

respectivamente, y con el tratamiento térmico muestran unos diagramas propios de una esmectita colapsada, en el que se observan las reflexiones a 9.8, 4.80 y 3.17 Å.

Tabla 4.3. Composición mineralógica semicuantitativa, determinada por DRX y expresada en %, de la fracción arcillosa (<2 µm) de las muestras de la formación Tobas Blancas procedentes de perfiles superficiales.

Muestras	Perfil	Es	Plg	Cris	Cc	Di/Tri
<b>MTO-1</b>	P1 (Cercano)	94	Tr	6	0	Di
<b>MTO-4</b>	P2 (Cercano)	95	5	0	0	Di/Tri
<b>MTO-7</b>	P3 (Cercano)	97	0	0	3	Di
<b>MTO-10</b>	P4 (Lejano)	95	5	0	0	Di
<b>MTO-11 a</b>		98	2	0	0	Di
<b>MTO-11 b</b>		86	8	6	0	Di
<b>MTO-14</b>	P5 (Lejano)	89	0	11	0	Di
<b>MTO-18</b>	P6 (Cercano)	76	8	5	11Cc+Dol	Di

Es: Esmectita; Plg: Plagioclasa; Cris: Cristobalita; Cc: Calcita; Dol: Dolomita; Di/Tri: Presencia de esmectita dioctaédrica y trioctaédrica; Tr: Trazas.

Por último, los espaciados de la reflexión (060), medidos en los difractogramas de polvo de la fracción <2 µm, ponen de manifiesto que todas las muestras, excepto la MTO-4, presentan solamente un valor a 1.50 Å, lo que indica que estas muestras están constituidas únicamente por esmectitas dioctaédricas. Por el contrario, la muestra MTO-4, cercana al domo, presenta dos valores para la reflexión (060), a 1.52 Å y 1.50 Å, lo que es indicativo de la coexistencia en la muestra de esmectitas tri y dioctaédricas (Figura 4.2).

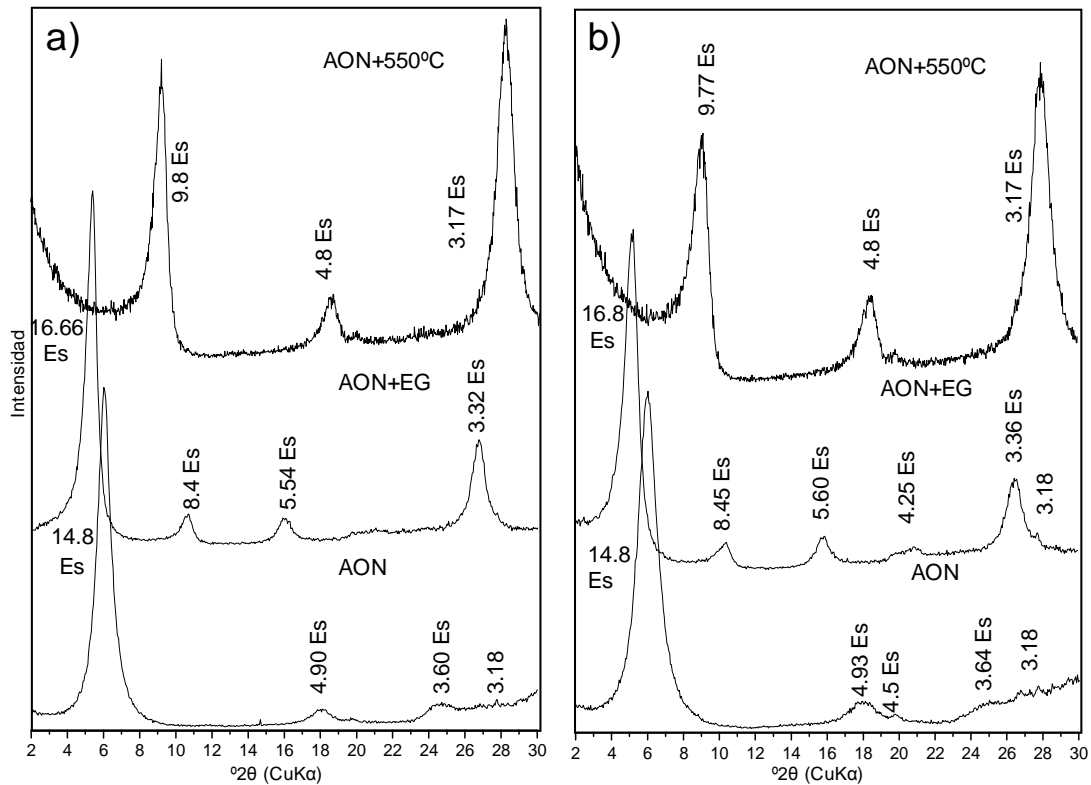


Figura 4.1. Diagramas representativos de DRX del AON, AON+EG y AON+550°C de las muestras: **a)** MTO-4 (cercana al domo). **b)** MTO-10 (lejana al domo). Los espaciados *d* están en Å.

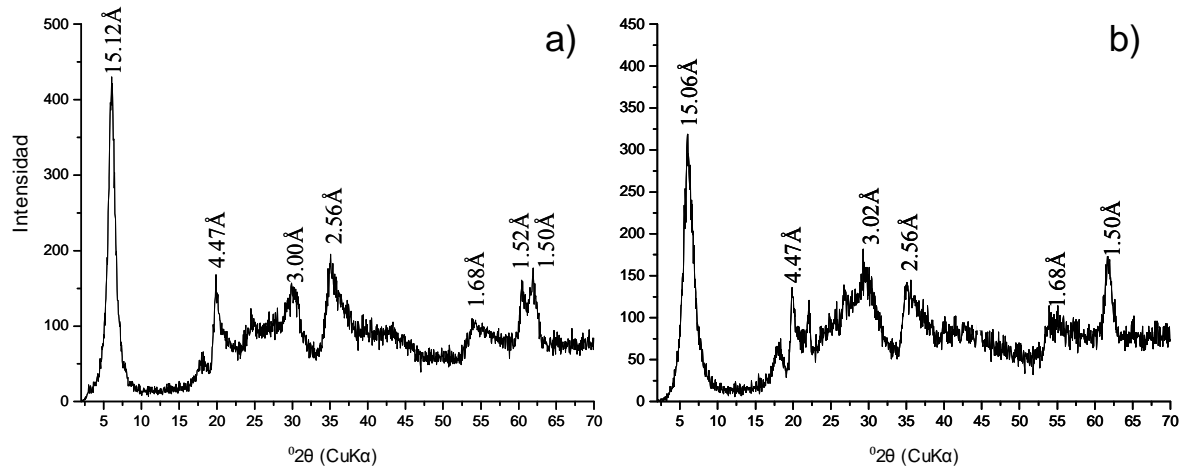


Figura 4.2. Diagramas de polvo de DRX de la fracción  $<2\ \mu\text{m}$  de las muestras: **a)** MTO-4, en el que se aprecian los dos espaciados, a  $1.52\text{\AA}$  y  $1.50\text{\AA}$ , de la reflexión (060). **b)** MTO-18, que presenta un espaciado a  $1.50\text{\AA}$ , indicativo de que solo contienen esmectita dioctaédrica.

#### 4.1.1.2. Caracterización textural y morfológica por MET

Las características texturales de las esmectitas de las muestras próximas y alejadas del domo, observadas mediante MET, son similares. Presentan la morfología típica de las esmectitas, formando partículas irregulares y alabeadas, con terminaciones frecuentemente en punta. A este respecto conviene señalar que las esmectitas de las muestras cercanas al domo tienden a desarrollar bordes con flecos más agudos que en las muestras lejanas (Figura 4.3).

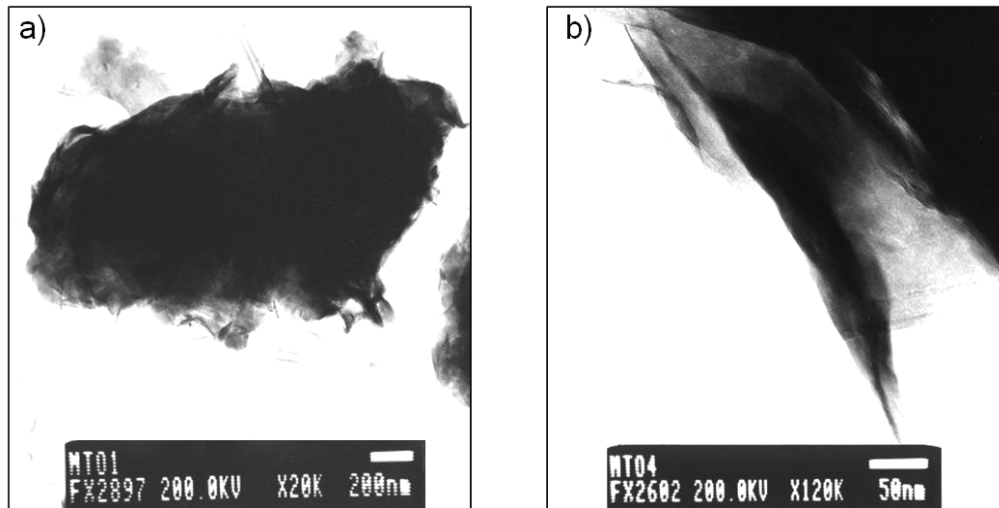


Figura 4.3. Imágenes electrónicas de MET de partículas de esmectita de la formación Tobas Blancas en las que se observa: **a)** agregados de láminas de esmectita (muestra MTO-1). **b)** Aspecto de este mineral con terminaciones en punta (muestra MTO-4). Ambas muestras son cercanas al domo.

#### 4.1.1.3. Caracterización textural y mineralógica por MEB

En los perfiles superficiales se han caracterizado, mediante MEB + EDX, muestras seleccionadas de la formación Tobas Blancas, a partir de fragmentos; así como muestras de la formación Mixta y de las Biocalcarenitas, utilizando láminas delgadas y pulidas.

En relación a las muestras de la formación **Tobas Blancas**, se han estudiado muestras cercanas y lejanas al domo, al objeto de comparar las características morfológicas y las relaciones texturales de los minerales de la arcilla.

En las **muestras lejanas al domo**, la esmectita presenta una morfología en láminas alabeadas irregulares, onduladas y con los bordes rizados, originando la típica textura tipo *cornflake*. Ocasionalmente, la esmectita muestra una textura en láminas más empaquetadas (Figura 4.4a). El análisis químico semicuantitativo mediante EDX sugiere que es una esmectita rica en Al (Figura 4.4b).

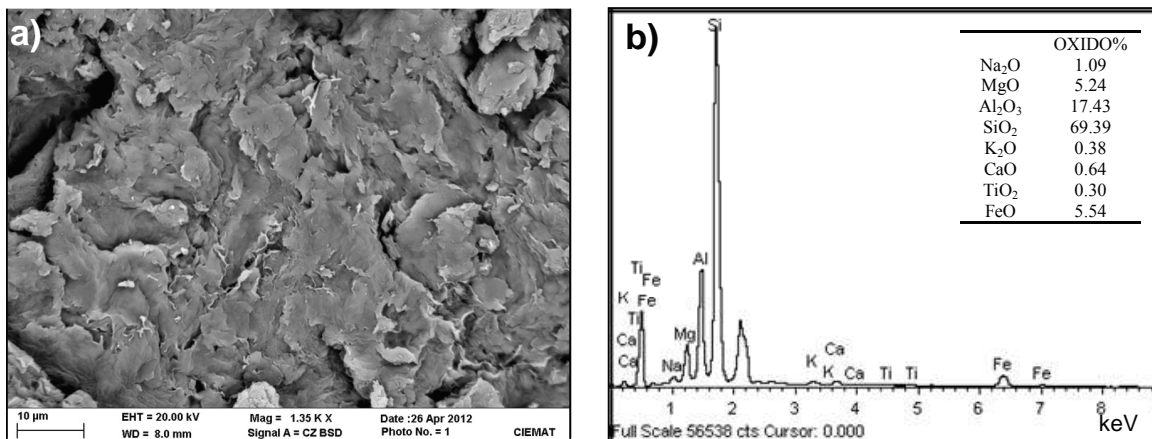


Figura 4.4. **a)** Imagen de MEB en electrones retrodispersados de la muestra distal MTO-14, mostrando la textura en láminas empaquetadas de la esmectita. **b)** Diagrama EDX de dicha esmectita.

Por otro lado, en las **muestras cercanas al domo** se han identificado distintos tipos de esmectitas, la mayoritaria es una esmectita con una morfología en láminas irregulares, alabeadas y onduladas, formando la textura *cornflake*, semejante a la de las muestras alejadas del domo. Además, ocasionalmente, se ha identificado una esmectita que presenta una morfología en láminas elongadas dispuestas cara a cara, con terminaciones en punta (Figura 4.5a) y un alto contenido en Fe (FeO  $\approx$  19 %), tal y como se observa en el análisis químico EDX de la Figura 4.5b.



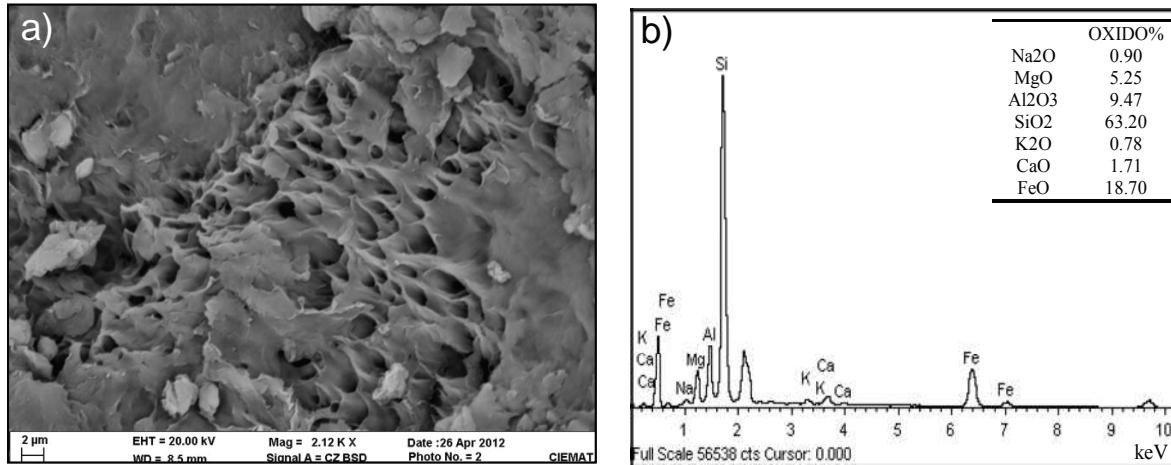


Figura 4.5. **a)** Imagen de MEB en electrones retrodispersados de la muestra cercana al domo MTO-7, mostrando la morfología de la esmectita en láminas muy alargadas y bordes terminados en punta. **b)** Diagrama EDX de la esmectita.

Además, hay que destacar la presencia en la muestra MTO-18 de una esmectita con láminas de mayor tamaño ( $\approx 15 \mu\text{m}$ ) que las descritas anteriormente. Esta esmectita, según el análisis por EDX, tiene un alto contenido en Mg y Fe (Figura 4.6). La presencia de dolomita en esta muestra podría sugerir que en el medio se produjo un aporte de, al menos, Mg.

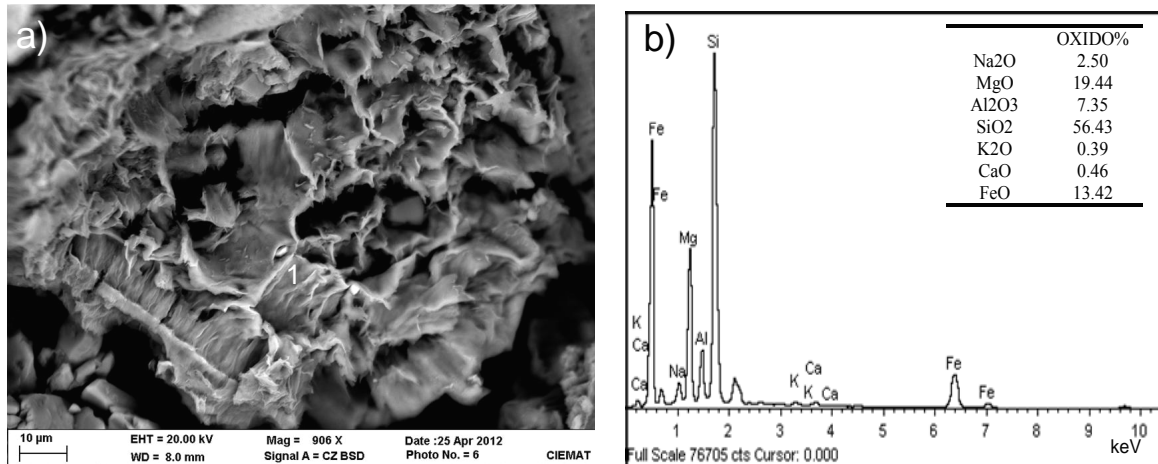


Figura 4.6. **a)** Imagen de MEB en electrones retrodispersados de la muestra cercana al domo MTO-18 mostrando la morfología de la esmectita rica en Fe y Mg. **b)** diagrama EDX del punto 1.

Igualmente se han estudiado muestras cercanas y alejadas del domo de la **formación Mixta y de las Biocalcarenitas** a fin de analizar, fundamentalmente, las características mineralógicas y texturales de los carbonatos, así como establecer las oportunas comparaciones entre los dos grupos de muestras.

**Las muestras alejadas del domo** presentan dos generaciones de calcita. La primera tiene un hábito xenomorfo, redondeado y de grano fino, sin o con contenidos muy bajos en Mn (Figura 4.7a). Esta calcita está mezclada con clastos de fósiles, principalmente briozoos. Estas

características son típicas de calcarenitas bioclásticas marinas (Delgado, 1993; Pérez del Villar *et al.*, 2005). La segunda generación corresponde a calcita recrystalizada pura o con contenidos bajos en Mn (Figura 4.7 a y b y Figura 4.8). Forma grandes placas con hábito variable entre xenomorfo y subidiomorfo, reemplaza ocasionalmente a otros minerales, como a la hornblenda (Figura 4.7c), rellena fisuras o fosiliza fragmentos de briozoos (Figura 4.7d). Ambas generaciones de calcita actúan como cemento de la fracción piroclástica. Además, es frecuente la presencia de sílice, probable cristobalita (ver Figuras 4.7b y 4.8a), y zeolitas (ver Figuras 4.7d y 4.8a), las cuales rellenan la porosidad de los carbonatos.

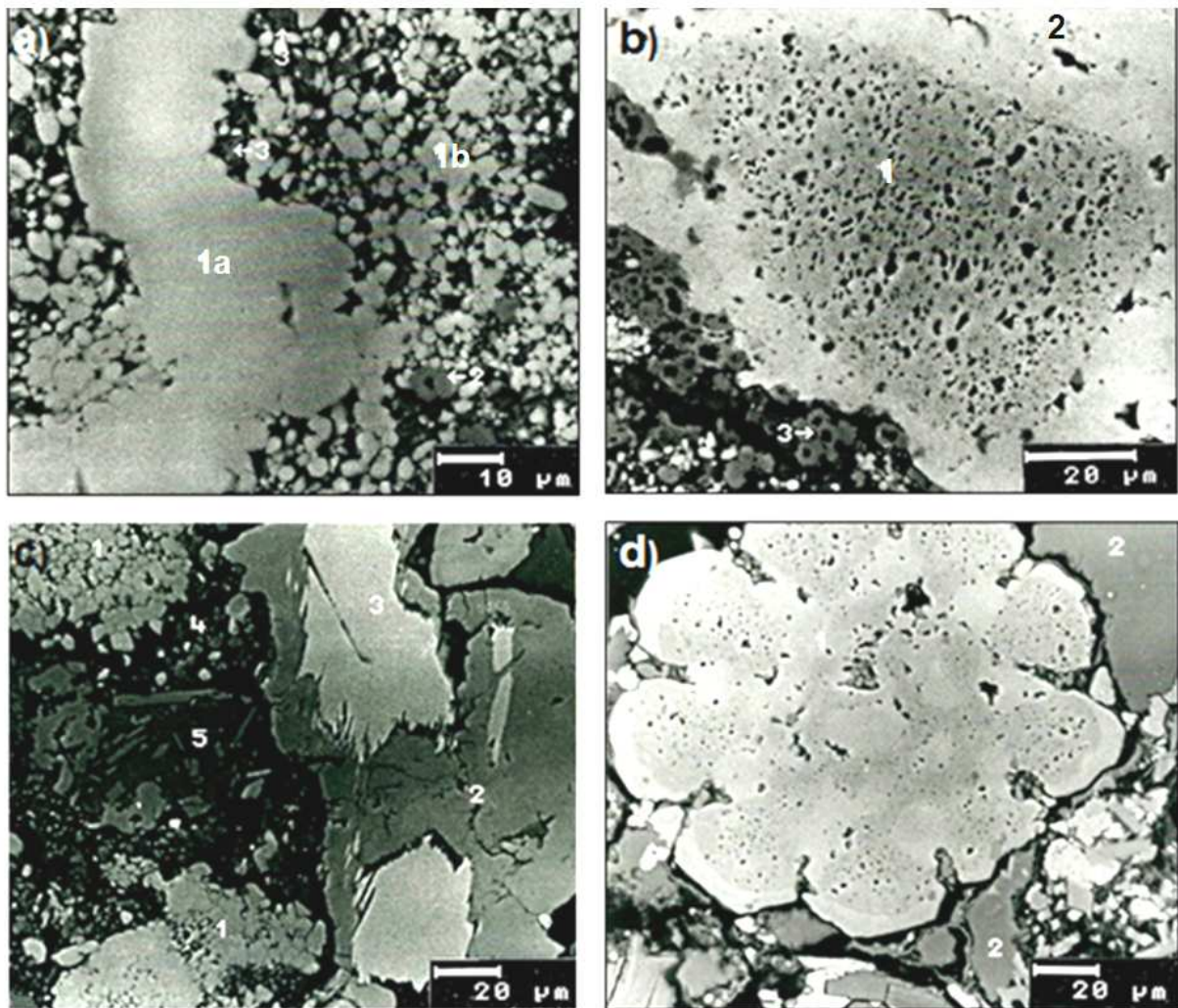


Figura 4.7. Imágenes de MEB en electrones retrodispersados de láminas delgadas de muestras alejadas del domo, mostrando: **a)** dos generaciones de calcita con contenidos bajos de Mn, calcita primaria detrítica de grano fino (1b) y calcita secundaria en grandes placas (1a) (Muestra MTO-13). **b)** Placa de calcita parcialmente recrystalizada, que preserva algunas características de su origen detrítico (1). Se encuentra rodeada por la segunda generación de calcita con bajo contenido en Mn (2); probable cristobalita (3) (Muestra MTO-13). **c)** Hornblenda (3) parcialmente sustituida por la segunda generación de calcita (2); calcita de primera generación con menor contenido en Mn (1) (muestra MTO-11b). **d)** Resto de briozoo fosilizado por calcita de las dos generaciones, con contenido en Mn en las zonas más claras (1); zeolitas relleno los poros (2) (muestra MTO-11b).

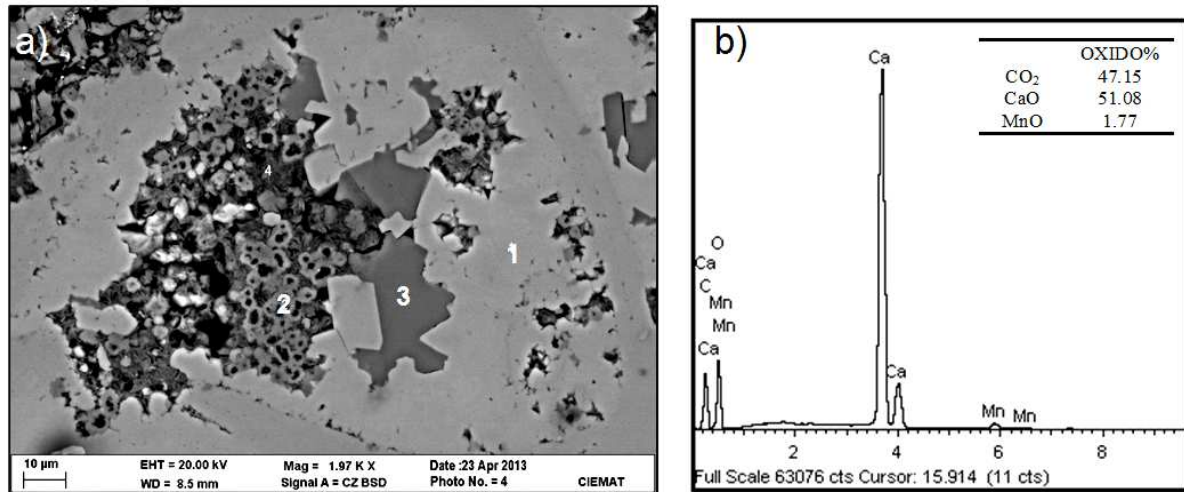


Figura 4.8. **a)** Imagen de MEB en electrones retrodispersados de lámina delgada de la muestra MTO-13 mostrando la calcita secundaria con menor contenido en Mn (1); probable cristobalita (2) y zeolitas relleno los poros (3). **b)** Diagrama EDX de la calcita con bajo contenido en Mn.

En las **muestras próximas al domo**, la primera generación de calcita está ausente. Sin embargo, predominan grandes placas de calcita recrystalizada de la segunda generación con contenidos variables en Mn, Fe y Mg (Figuras 4.9 a, b y e). Además, en algunas muestras se ha detectado dolomita secundaria reemplazando a la calcita, la cual se encuentra parcialmente dolomitizada y mostrando un bandeo concéntrico debido a variaciones en su composición química (Figuras 4.9 c, d y f). También son frecuentes los cristales idiomorfos de dolomita que, en ocasiones, presentan contenidos significativos de Fe y Mn (Figuras 4.10 a y b), por lo que se las puede considerar dolomitas férricas, tal y como puso de manifiesto Delgado (1993).

Además, tanto en las muestras cercanas como en las alejadas del domo, la sílice generalmente presenta texturas esferulíticas y fibroso-radiadas bien desarrolladas, probablemente corresponde a cristobalita, mineral detectado por DRX en todas las muestras. Se presenta como cemento (Figuras 4.9 a y c), relleno vacuolas, reemplazando a los carbonatos (Figura 4.9e) y fosilizando, parcial o totalmente, restos de briozoos (Figura 4.10c).

En estas muestras también es frecuente la zeolita del tipo clinoptilolita, identificada por su morfología y composición química por MEB+EDX (Figura 4.9f), lo que está de acuerdo con los datos obtenidos por DRX de las muestras (ver Tabla 4.2). Se presenta formando cristales tabulares de tamaño comprendido entre 20 y 60 µm, relleno poros y actuando como cemento.



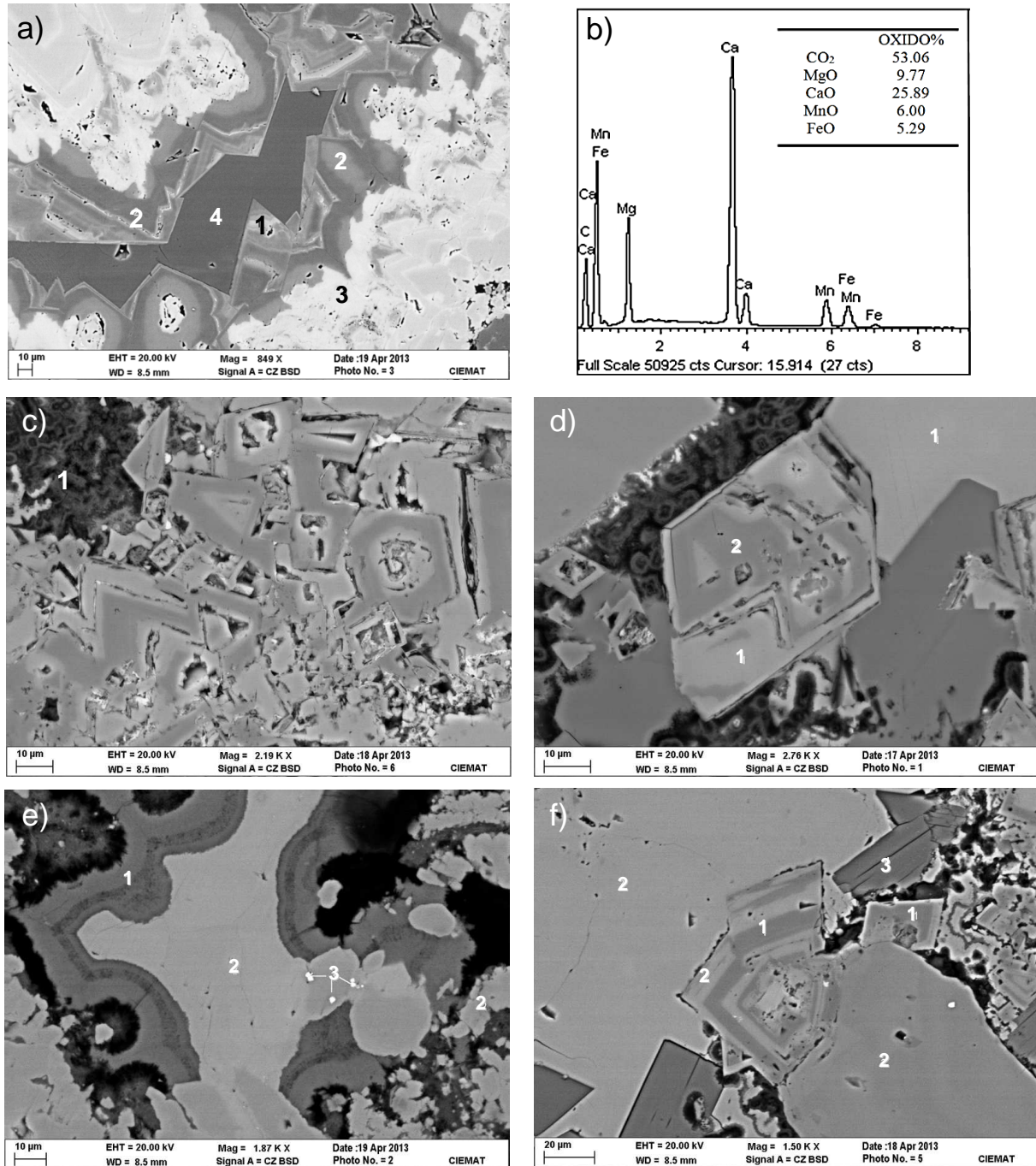


Figura 4.9. Imágenes de MEB en electrones retrodispersados de láminas delgadas de muestras cercanas al domo mostrando: **a)** cristales de calcita (3) con bandeos ricos en Mg, Mn y Fe (1) y (2); sílice cementando la calcita (4) (muestra MTO-20). **b)** Diagrama EDX de la calcita (1) con Mg, Mn y Fe. **c)** Dolomitización parcial de la calcita. Las bandas grises más oscuras son de dolomita y las claras son de calcita. Todo ello está cementado por sílice (1) (muestra MTO-3). **d)** Detalle de un cristal romboédrico de calcita parcialmente dolomitizado con bandeado de calcita con algo de Mg (1) y dolomita con Fe y Mn (2) (Muestra MTO-3). **e)** Placa de calcita secundaria con contenidos en Mn, Fe y Mg (2) parcialmente sustituida por sílice (1). Diminutos cristales de pirita (3) (Muestra MTO-20). **f)** Placa de calcita (2) mostrando el bandeado dolomítico (1) y cristales tabulares de clinoptilolita (3) (muestra MTO-3).

Por otro lado, es interesante destacar la presencia en estas muestras de pirita, la cual se presenta en esferulitos aislados (Figura 4.9e) y en agregados de esferulitos y cristales cúbicos con textura framboidal (Figura 4.10d); generalmente está incluida en los carbonatos y suele

estar casi totalmente transformada en oxihidróxidos de Fe ricos en As, preservando su textura original. La relación textural con los carbonatos, así como sus características texturales, sugieren que este mineral se formó al mismo tiempo que se produjeron los procesos metasomáticos y de recrystalización que afectaron a los carbonatos. De estos datos se puede deducir que durante los procesos de transformación mencionados prevalecieron condiciones reductoras. Así pudo facilitarse la sustitución de Fe (II) y Mn (II) por Ca en los carbonatos. La oxidación de la pirita pudo ocurrir una vez que las condiciones oxidantes fueron restauradas o en relación con los procesos de meteorización.

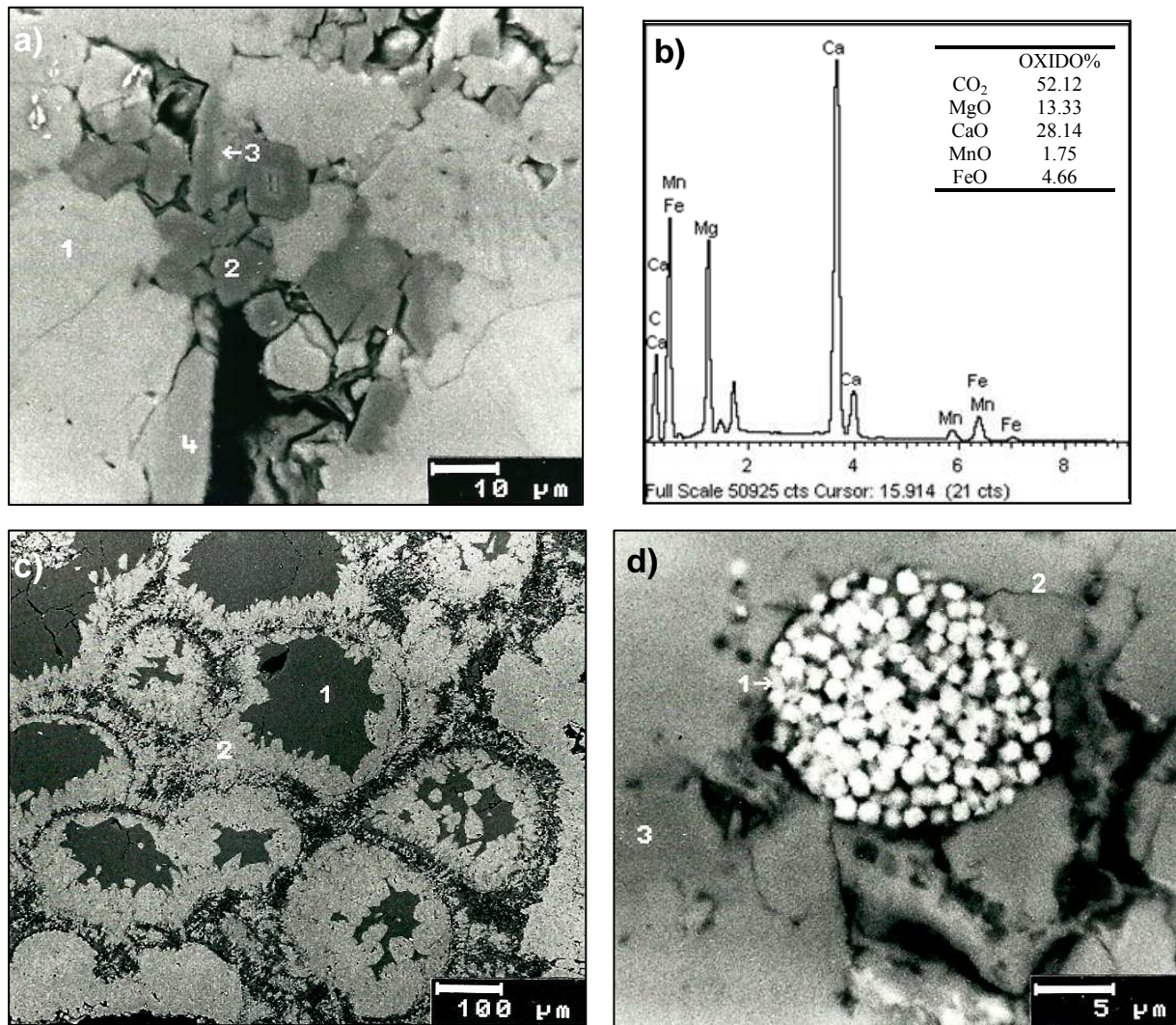


Figura 4.10. Imágenes de MEB en electrones retrodispersados de láminas delgadas de muestras cercanas al domo en las que se observa: **a)** calcita de segunda generación rica en Mn (1), calcita pura con menores contenidos en Mn (4), dolomita rica en Fe (3) y dolomita pobre en Fe (2) (muestra MTO-20). **b)** Diagrama EDX de la dolomita rica en Fe del punto 3. **c)** Restos de briozoos primeramente mineralizados por sílice (1) y después por calcita (2) (muestra MTO-6). **d)** Pirita framboidal totalmente transformada en oxihidróxidos-Fe (1) con menores contenidos en As, incluida en calcita secundaria (2) y dolomita (3) (muestra MTO-2).

Por lo tanto, el estudio de las muestras por DRX y MEB+EDX pone de manifiesto diferencias texturales y mineralógicas entre las muestras cercanas y lejanas al domo, tanto de las de la

formación Tobas Blancas, como de las formaciones Mixta y Biocalcarenitas. Así, las muestras de las Tobas Blancas alejadas del domo están constituidas por esmectitas dioctaédricas ricas en Al, mientras que las cercanas presentan, además, esmectitas ricas en Fe y Mg, formando láminas de mayor tamaño. Además, en una muestra cercana al domo se ha observado la coexistencia de esmectitas di y trioctaédricas. Las biocalcarenitas alejadas del domo están constituidas por una primera generación de calcita detrítica y por calcita recrystalizada de segunda generación, sin o con bajos contenidos en Mn; mientras que las biocalcarenitas cercanas al domo presentan solamente la segunda generación de calcita con contenidos variables en Mn, Fe y Mg y dolomita en rica en Fe. Estas diferencias sugieren un proceso de alteración posterior a la formación de las esmectitas aluminicas y las biocalcarenitas, producido por el aporte de soluciones ricas en Fe, Mg y Mn al medio, que daría lugar a las transformaciones texturales y mineralógicas observadas en la formación Tobas Blancas y en el nivel de Biocalcarenitas.

#### **4.1.2. Muestras procedentes de Testigos de Sondeos**

De los sondeos alejados del domo se han estudiado muestras de las formaciones Tobas Blancas y *Mass Flow*; mientras que de los cercanos solamente se han estudiado muestras procedentes de la formación Tobas Blancas y de los niveles *Base Surge* intercalados, ya que, como ya se ha dicho, los sondeos cercanos no cortan a la formación *Mass Flow* (ver Tabla 4.1).

Para la descriptiva de los resultados obtenidos se ha seguido el mismo orden que para las muestras tomadas en los perfiles superficiales. Se han comparado los aspectos mineralógicos y texturales de las muestras próximas y lejanas al domo volcánico, haciendo especial énfasis en las características mineralógicas, morfológicas y las relaciones texturales de los minerales de la arcilla, con el objetivo de conocer si estos minerales fueron afectados por algún proceso de transformación.

#### 4.1.2.1. Composición mineralógica por DRX

La composición mineralógica de la roca total y de la fracción <2 µm de las muestras de los sondeos lejanos y cercanos se recoge en las Tablas 4.4 y 4.5, respectivamente, en la que se distinguen las formaciones Tobas Blancas, *Mass Flow*, así como los niveles *Base Surge*.

Tabla 4.4. Composición mineralógica semicuantitativa, determinada por DRX, de la muestra total y de la fracción <2 µm de las muestras de las formaciones Tobas Blancas y *Mass Flow* lejanas al domo.

Sondeo	Muestra	Litología	Muestra Total (%)									Fracción <2 µm (%)					
			Fil	Qz	Plg	FdK	Anf	Clin	Mor	Cris	Cc	Es	Cor	I	Zeo	Cris	Di/Tri
S1	S1M1	<i>Mass Flow</i>	48	23	18	0	Tr	0	Tr	Tr	11	45	55	0	0	0	Di/Tri
	S1M2		46	20	17	0	3	0	Tr	Tr	14	40	60	0	0	0	Di/Tri
	S1M4		50	25	5	0	Tr	0	Tr	Tr	20	35	65	Tr	0	0	Di/Tri
	S1M5		72	14	10	0	Tr	Tr	4	Tr	Tr	50	35	10	5	0	Di/Tri
	S1M6		69	11	6	0	Tr	0	Tr	Tr	14	35	55	7	3	0	Di/Tri
	S1M7		64	12	5	2	0	2	6	2	7	30	60	6	4	0	Di/Tri
	S1M11		69	15	5	0	0	Tr	Tr	0	11	40	50	7	3	0	Di/Tri
S2	S2M1	<i>Mass Flow</i>	60	8	12	2	2	Tr	2	5	9	100	0	0	0	0	Di/Tri
	S2M3		50	16	24	0	Tr	0	0	8	2	100	0	0	0	0	Di/Tri
	S2M6		46	13	16	0	Tr	0	0	9	16	100	0	0	0	0	Di/Tri
	S2M7	<b>Tobas Blancas</b>	71	3	4	0	0	Tr	Tr	0	22	100	0	0	0	0	Di
	S2M9		70	5	13	Tr	Tr	Tr	Tr	4	8	100	0	0	0	0	Di
	S2M10		75	2	4	0	2	2	Tr	4	11	96	0	0	0	4	Di
S3	S3M2	<i>Mass Flow</i>	68	5	11	0	Tr	0	0	6	10	95	0	5	0	0	Di/Tri
	S3M5		48	10	24	0	Tr	0	0	7	11	100	0	0	0	0	Di/Tri
	S3M7		39	11	20	Tr	2	0	0	11	17	95	0	5	0	0	Di
	S3M8	<b>Tobas Blancas</b>	62	4	18	0	0	0	Tr	2	9	90	0	Tr	0	0	Di
	S3M9		69	5	9	2	0	3	2	Tr	10	94	0	Tr	7	3	Di
	S3M10		73	4	7	0	Tr	2	3	2	9	95	0	Tr	6	Tr	Di
	S3M11	<b>Transición</b>	53	13	16	0	Tr	Tr	2	7	9	95	0	2	3	2	Di
	S3M14	<i>Mass flow</i>	53	2	6	0	Tr	Tr	2	4	33	96	0	0	3	Tr	Di
S4	S4M1	<i>Mass Flow</i>	54	14	23	0	Tr	0	0	9	0	98	0	Tr	0	2	Di/Tri
	S4M2		55	10	17	4	Tr	0	0	4	10	100	0	0	0	0	Di/Tri
	S4M3		69	9	14	Tr	Tr	0	Tr	8	0	100	0	Tr	0	0	Di/Tri
	S4M4	<b>Tobas Blancas</b>	85	5	4	0	0	0	0	2	4	100	0	0	Tr	0	Di
	S4M5		83	5	7	0	0	0	0	5	0	100	0	0	0	0	Di
	S4M6	<b>Transición</b>	61	14	14	0	0	Tr	0	5	6	100	0	0	0	0	Di
	S4M7	<i>Mass flow</i>	60	11	15	0	Tr	0	0	2	12	100	0	0	0	0	Di
S5	S5M1	<i>Mass flow</i>	42	25	17	Tr	Tr	0	0	6	11	100	0	0	0	0	Di/Tri
	S5M2		66	14	10	2	Tr	Tr	0	4	4	100	0	0	Tr	0	Di/Tri
	S5M3		66	13	13	0	Tr	2	Tr	2	4	100	0	0	0	0	Di/Tri

Fil: filosilicatos; Qz: Cuarzo; Plg: plagioclasa; FdK: feldespato-K; Anf: Anfíboles; Clin: Clinoptilolita; Mor: Mordenita; Cris: Cristobalita; Cc: Calcita; Tr: Trazas; Es: Esmeralda; Zeo: Zeolitas; Cor: Corrensita; I: Ilita; Di/Tri: presencia de esmeralda dioctaédrica y trioctaédrica.



Tabla 4.5. Composición mineralógica semicuantitativa, determinada por DRX, de la muestra total y de la fracción <2 µm de las muestras de la formación Tobas Blancas y de los niveles *Base Surge* cercanos al domo.

Sondeo	Muestra	Litología	Muestra Total (%)									Fracción <2 µm (%)					
			Fil	Qz	Plg	FdK	Anf	Clin	Mor	Cris	Cc	Es	Cor	I	Zeol	Cris	Di/Tri
SE1	SE1M1	Tobas	55	5	20	3	Tr	0	0	14	3	99	0	0	0	Tr	Di/tri
	SE1M2	Blancas	84	4	6	Tr	0	Tr	0	6	0	99	0	0	0	Tr	Di
	SE1M3	B.S.	48	23	16	0	3	0	0	0	11	99	0	Tr	0	0	Di/tri
	SE1M5	Tobas Blancas	67	14	16	3	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0	Di/tri
	SE1M7		67	10	17	0	0	0	0	6	0	99	0	0	0	Tr	Di/tri
	SE1M9		59	5	6	0	0	0	0	9	20	99	0	0	0	Tr	Di
	SE1M10		65	10	11	2	0	0	0	13	0	99	0	0	0	Tr	Di
	SE1M11		66	4	4	Tr	0	0	0	10	16	96	0	3	0	Tr	Di
	SE1M13		77	7	9	Tr	0	0	0	7	0	98	0	0	0	2	Di
	SE1M14		48	10	25	4	0	2	Tr	11	0	96	0	0	0	4	Di/tri
	SE1M16		74	14	10	2	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0	Di
	SE1M17		75	15	7	0	0	0	3	0	0	100	0	0	0	0	Di
	SE1M18		71	12	2	0	0	0	0	0	15	99	0	0	0	Tr	Di/tri
	SE1M20		63	15	5	0	0	Tr	2	0	15	96	0	0	2	2	Di
	SE1M21		60	8	16	0	0	0	2	0	13	100	0	0	0	0	Di
	SE1M22	B.S.	49	20	9	0	0	0	0	0	22	80	20	0	0	0	Di/tri
SE3	SE3M1	Tobas Blancas	71	2	10	0	Tr	2	Tr	9	6	99	0	0	0	Tr	Di
	SE3M3		67	Tr	7	0	0	Tr	0	20	6	95	0	0	0	5	Di
	SE3M4		66	3	11	2	0	0	0	9	8	99	0	0	Tr	Tr	Di/tri
	SE3M6		72	Tr	5	Tr	0	0	0	15	8	99	0	0	0	Tr	Di/tri
	SE3M7		71	4	7	2	Tr	Tr	Tr	16	0	99	0	0	0	Tr	Di/tri
	SE3M9		69	2	6	0	0	0	0	14	8	95	0	0	Tr	5	Di/tri
	SE3M10	B.S.	36	12	22	0	Tr	Tr	0	22	8	93	0	0	2	5	Di/tri
	SE3M12	Tobas B.	72	3	6	0	Tr	0	0	11	8	97	0	0	0	3	Di/tri
	SE3M15	<i>Base Surge</i>	45	19	22	0	4	0	2	8	0	97	0	0	3	Tr	Di/tri
	SE3M16		42	24	23	0	Tr	0	Tr	11	0	99	0	Tr	0	Tr	Di/tri
	SE3M17		37	23	21	4	4	0	0	12	0	99	0	Tr	0	Tr	Di/tri
	SE3M20	Tobas Blancas	69	6	10	2	0	0	Tr	13	0	99	0	0	0	Tr	Di
	SE3M21		80	3	5	Tr	0	0	Tr	10	2	99	0	0	0	Tr	Di/tri
	SE3M23		77	3	5	3	0	0	0	10	0	99	0	0	0	Tr	Di
	SE3M25	B.S.	37	17	27	6	1	0	0	5	7	99	0	0	0	Tr	Di/tri
	SE3M26	Tobas B.	57	9	17	2	Tr	0	Tr	2	13	99	0	0	0	Tr	Di
	SE3M27		78	3	2	0	0	0	0	3	13	98	0	0	2	Tr	Di
SE6	SE6M1	Tobas Blancas	58	8	23	0	0	2	Tr	9	0	99	0	Tr	Tr	Tr	Di-tri
	SE6M2		78	4	10	0	0	Tr	2	6	0	99	0	0	Tr	Tr	Di
	SE6M4		73	3	9	0	0	0	2	13	0	97	0	0	Tr	3	Di
	SE6M6		79	2	7	0	0	0	2	4	6	96	0	0	0	4	Di
	SE6M8	Tobas Blancas grisáceas	64	4	8	4	0	0	Tr	10	10	96	0	0	0	4	Di
	SE6M10		62	3	22	0	Tr	0	6	3	4	99	0	Tr	Tr	Tr	Di/tri
	SE6M11		73	2	7	Tr	2	0	7	4	5	99	0	0	Tr	Tr	Di/tri
	SE6M13		75	3	9	0	Tr	0	7	2	4	100	0	0	0	0	Di/tri
	SE6M15		75	2	12	0	0	0	7	Tr	2	99	0	0	Tr	0	Di/tri
	SE6M17		61	6	15	0	Tr	0	9	6	3	99	0	0	Tr	Tr	Di/tri
	SE6M19		64	5	12	0	2	0	3	4	11	99	0	0	Tr	Tr	Di/tri
	SE6M22		58	9	23	0	Tr	0	5	2	3	99	0	0	Tr	0	Di/tri
	SE6M23		60	5	29	0	Tr	0	6	Tr	0	99	0	0	Tr	Tr	Di/tri



Tabla 4.5. Composición mineralógica semicuantitativa, determinada por DRX, de la muestra total y de la fracción <2 µm de la formación Tobas Blancas y de los niveles *Base Surge* cercanos al domo (continuación).

Sondeo	Muestra	Litología	Muestra Total (%)									Fracción <2 µm (%)				
			Fil	Qz	Plg	FdK	Anf	Clin	Mor	Cris	Cc	Es	I	Zeol	Cris	Di/Tri
SE8	SE8M2	Tobas Blancas	70	3	15	0	0	0	10	2	0	99	Tr	Tr	0	Di/tri
	SE8M3		75	4	13	0	Tr	0	8	0	0	99	Tr	Tr	Tr	Di/tri
	SE8M5		71	2	17	0	0	0	5	0	4	99	Tr	Tr	Tr	Di/tri
	SE8M6		77	3	11	0	0	0	9	0	0	96	Tr	2	2	Di/tri
	SE8M7		73	3	9	2	0	0	7	3	3	99	Tr	Tr	Tr	Di/tri
	SE8M8		62	4	13	0	0	0	11	5	6	99	Tr	Tr	Tr	Di/tri
	SE8M10		68	2	14	0	Tr	0	8	5	3	99	Tr	Tr	Tr	Di/tri
	SE8M11		73	2	7	3	Tr	0	4	5	5	99	0	Tr	Tr	Di/tri
	SE8M12	B.S.	46	9	15	14	0	0	0	10	6	99	Tr	0	Tr	Di/tri
	SE8M13	Tobas B.	78	3	6	0	0	0	2	5	6	99	0	0	Tr	Di
	SE8M15	B.S.	50	6	19	6	0	0	5	9	4	99	Tr	0	Tr	Di/tri
	SE8M17	Tobas B.	58	4	15	4	Tr	0	6	8	5	99	Tr	0	Tr	Di
	SE8M19	B.S.	54	6	22	0	2	0	6	10	0	99	Tr	Tr	0	Di/tri
	SE8M21	Tobas Blancas	69	3	15	0	3	0	10	0	0	99	Tr	Tr	Tr	Di
	SE8M22		67	3	14	8	0	0	9	0	0	99	Tr	Tr	0	Di/tri
	SE8M23		68	6	12	0	0	0	9	5	Tr	99	Tr	Tr	0	Di
	SE8M25		73	4	9	2	0	2	8	2	Tr	99	0	Tr	0	Di/tri
	SE8M26		76	2	13	0	0	2	7	0	0	99	0	Tr	Tr	Di
	SE8M27		63	7	18	0	0	Tr	9	3	0	99	0	Tr	0	Di/tri
SE10	SE10M1	Tobas Blancas	45	4	17	6	0	Tr	5	4	19	100	0	0	0	Di/tri
	SE10M3		66	3	19	0	0	3	9	Tr	0	99	Tr	Tr	0	Di
	SE10M4		67	8	17	0	Tr	Tr	8	Tr	0	98	2	Tr	0	Di/tri
	SE10M6		71	5	14	0	0	2	9	0	0	99	Tr	0	0	Di
	SE10M9	B.S.	68	6	17	0	7	0	Tr	2	0	96	4	Tr	0	Di
	SE10M11	Tobas Blancas	83	Tr	9	Tr	Tr	0	8	0	0	98	0	2	0	Di
	SE10M12		70	6	11	0	Tr	2	8	3	0	99	Tr	Tr	Tr	Di/tri
	SE10M14		72	2	9	0	0	4	13	Tr	0	99	Tr	Tr	Tr	Di/tri
	SE10M17		79	2	8	0	0	3	7	0	0	99	Tr	Tr	Tr	Di/tri
	SE10M20		72	Tr	12	0	0	3	13	0	0	99	Tr	Tr	Tr	Di
	SE10M23		67	2	18	0	0	2	11	Tr	0	99	Tr	Tr	Tr	Di/tri
	SE10M25		73	3	11	0	0	Tr	5	5	4	99	Tr	Tr	0	Di/tri
	SE10M26	Base	53	6	16	2	Tr	Tr	Tr	16	7	97	3	0	Tr	Di/tri
	SE10M29	Surge	65	8	11	Tr	Tr	2	2	12	0	97	3	Tr	0	Di/tri
	SE10M31	Tobas Blancas	79	4	10	0	Tr	0	7	Tr	0	99	Tr	Tr	0	Di/tri
	SE10M33		72	3	8	0	0	3	8	7	0	99	Tr	Tr	Tr	Di/tri
	SE10M35		79	Tr	8	0	0	2	5	6	0	99	Tr	Tr	0	Di
	SE10M36		66	2	10	0	Tr	0	0	4	17	99	-	0	Tr	Di
	SE10M37	B.S.	44	8	30	0	Tr	0	0	11	7	97	3	0	0	Di/tri
	SE10M38	Tobas B.	59	5	10	0	0	Tr	5	10	11	99	Tr	Tr	Tr	Di-tri

T.B.: Formación Tobas Blancas; B.S.: Nivel *Base Surge*; Fil: filosilicatos; Qz: Cuarzo; Plg: plagioclasa; FdK: feldespato-K; Anf: anfíbol; Clin: Clinoptilolita; Mor: Mordenita; Cris: Cristobalita; Cc: Calcita; Es: esmectita; Cor: corrensite; Tr: Trazas; Di/Tri: presencia de esmectita dioctaédrica y trioctaédrica.

### ***i) Muestra Total***

Las muestras de la **formación Tobas Blancas**, tanto de los sondeos lejanos como cercanos, están constituidas por filosilicatos, plagioclasas, cuarzo, calcita, cristobalita y, ocasionalmente, clinoptilolita, mordenita, feldespato-K y anfíboles. De estos minerales, las plagioclasas, el feldespato-K, el cuarzo y los anfíboles se consideran minerales heredados, siendo generalmente la plagioclase el más abundante, el cual puede constituir hasta el 29 % de la muestra, seguido por el cuarzo, el feldespato-K y los anfíboles. Entre los minerales neoformados, los filosilicatos son los minerales mayoritarios en todas las muestras, los contenidos son muy variables y están comprendidos entre el 45 y el 85 %. La cristobalita y la calcita están presentes en casi todas las muestras y en contenidos también variables, alcanzando hasta el 20 y el 22 %, respectivamente. Hay que destacar la presencia de zeolita en las muestras, por ser minerales característicos de este yacimiento. Se ha identificado, mediante DRX, mordenita y clinoptilolita, siendo, en general, más abundante la mordenita, tal y como ha sido expuesto por distintos autores (Linares *et al.*, 1993; Delgado, 1993; Benito *et al.*, 1998; Costafreda, 2008). La mordenita generalmente está presente en bajas proporciones, aunque se observa un incremento del contenido en las muestras de los sondeos SE6, SE8 y SE10, que son los más cercanos al domo, tal y como se refleja en la Figura 4.11. Estos datos son similares a los obtenidos de las muestras de los perfiles superficiales y están de acuerdo con los expuestos por otros autores en el estudio de este yacimiento (Caballero *et al.*, 1985b; Delgado, 1993; Linares *et al.*, 1993).

En general, no se observan grandes diferencias entre las muestras de la formación Tobas Blancas cercanas y lejanas, excepto el contenido en mordenita, que es ligeramente mayor en las muestras de los sondeos más cercanos al domo.

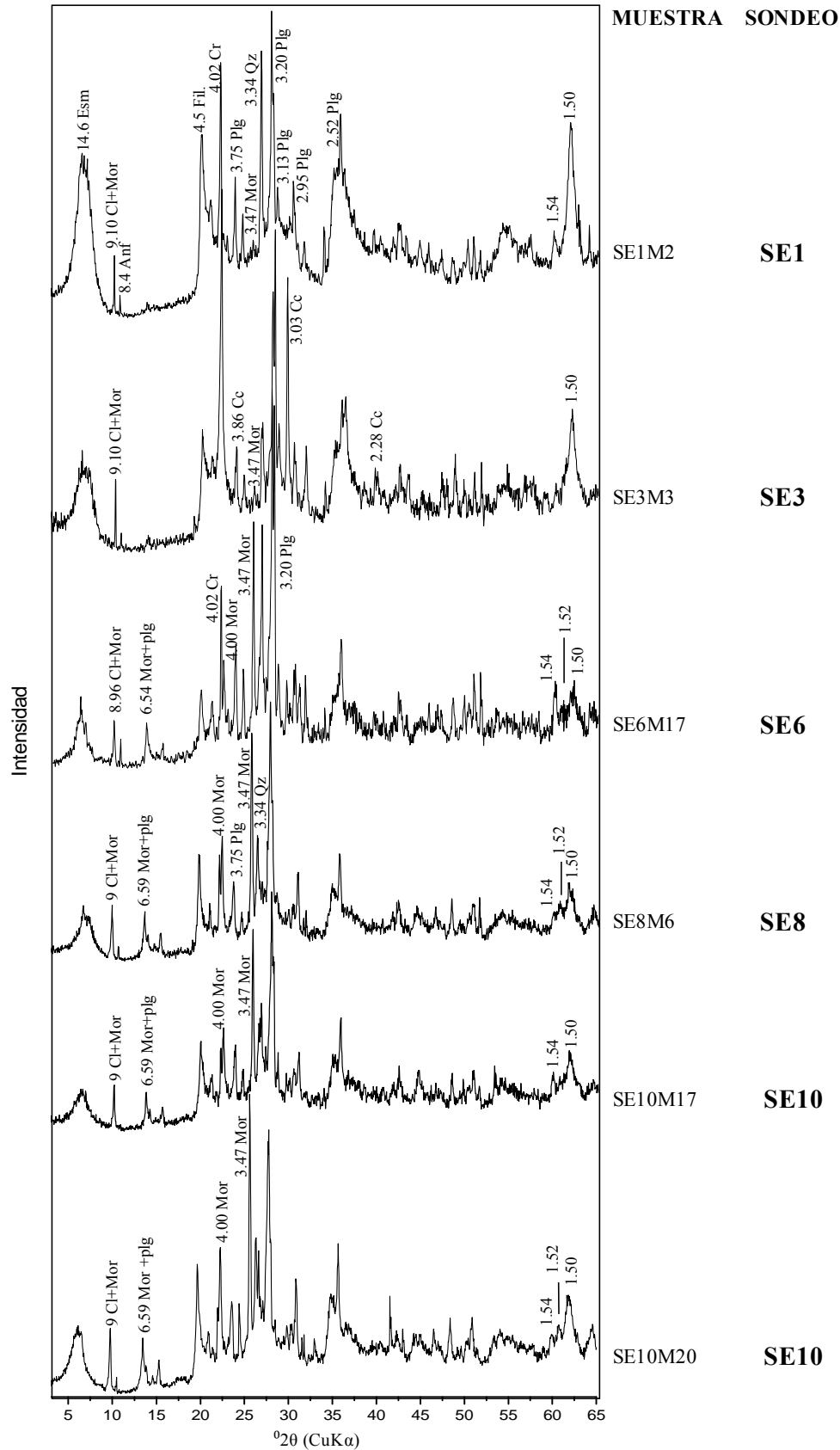


Figura 4.11. Diagramas de polvo de DRX de la fracción <2  $\mu\text{m}$ , representativos de los cinco sondeos con distintos contenidos en mordenita y clinoptilolita. Obsérvese el mayor contenido en mordenita en las muestras de los sondeos SE6, SE8 y SE10 (3.47, 4.00 y 9  $\text{\AA}$ ). Esm: esmectita; Cl: clinoptilolita; Mor: mordenita; Plg: plagioclasa; Qz: cuarzo; Cr: cristobalita; Cc: calcita. Los espaciados  $d$  están en  $\text{\AA}$ . Obsérvese las reflexiones (060) a 1.52  $\text{\AA}$  y 1.50  $\text{\AA}$  en algunas muestras, además la de 1.54  $\text{\AA}$ , probablemente correspondiente a cuarzo.

Por otro lado, las muestras de la **formación Mass Flow** están constituidas por filosilicatos, cuarzo, plagioclasas, cristobalita, calcita, anfíboles y, ocasionalmente, feldespato-K, clinoptilolita y mordenita en contenidos minoritarios. Estas muestras presentan una mayor proporción de minerales heredados que las de las Tobas Blancas, fundamentalmente cuarzo, plagioclasa y anfíboles. El contenido en filosilicatos es menor que en las muestras de las Tobas Blancas y presenta unos valores comprendidos entre el 39 y el 72 %. Destaca el alto contenido en cuarzo, siendo en algunas muestras mayor que el de las plagioclasas, específicamente en las muestras del sondeo S1. La calcita y la cristobalita están presentes en casi todas las muestras, alcanzando proporciones de hasta el 33 y 11 %, respectivamente. Las muestras de los **niveles Base Surge**, presentan unas características similares a las de la formación *Mass Flow*, excepto el contenido en cristobalita que es más alto, alcanzando proporciones de hasta el 22 %. También presentan un contenido en minerales heredados mayor que en las de las Tobas Blancas y menor en filosilicatos, con valores comprendidos entre 34 y 66 %.

## ii) Fracción <2 $\mu\text{m}$

### a) Muestras de la formación Tobas Blancas

El análisis mineralógico de la fracción <2  $\mu\text{m}$  de las Tobas Blancas indica que todas las muestras están constituidas fundamentalmente por esmectita y, ocasionalmente, pequeñas proporciones de illita, zeolitas y cristobalita, (ver Tablas 4.4 y 4.5). Sin embargo, el estudio en detalle pone de manifiesto diferencias entre las muestras de los sondeos lejanos y los cercanos al domo.

Las muestras de la **formación Tobas Blancas de los sondeos lejanos** al domo están constituidas fundamentalmente por esmectita y ocasionalmente trazas de illita. También se han detectado pequeños contenidos de cristobalita y zeolitas (Ver Tabla 4.4). En la Figura 4.12 se muestran algunos difractogramas AO representativos. En el difractograma AON se observa una reflexión intensa a 15 Å (001) y otras menores a 4.96 Å (003), 3.70 Å (004) y 3.06 Å (005), características de la esmectita. La reflexión a 7.5 Å (002), no se observa por tener baja intensidad. Al tratar la muestra con EG, las reflexiones citadas expanden a 17 Å (001), 8.42 Å (002), 5.60 Å (003), 4.24 Å (004) y 3.36 Å (005), respectivamente. La misma muestra calentada a 550° C durante una hora muestra un diagrama propio de una esmectita colapsada,

en el que se observan las reflexiones a 9.7, 4.80 y 3.18 Å. Además, presenta el espaciado a 4.03 Å correspondiente a la cristobalita. Así mismo, todos los difractogramas de polvo realizados sobre la fracción <2 µm presentan solamente una reflexión (060) a 1.50 Å, indicando la existencia únicamente de esmectita dioctaédrica (Figura 4.13).

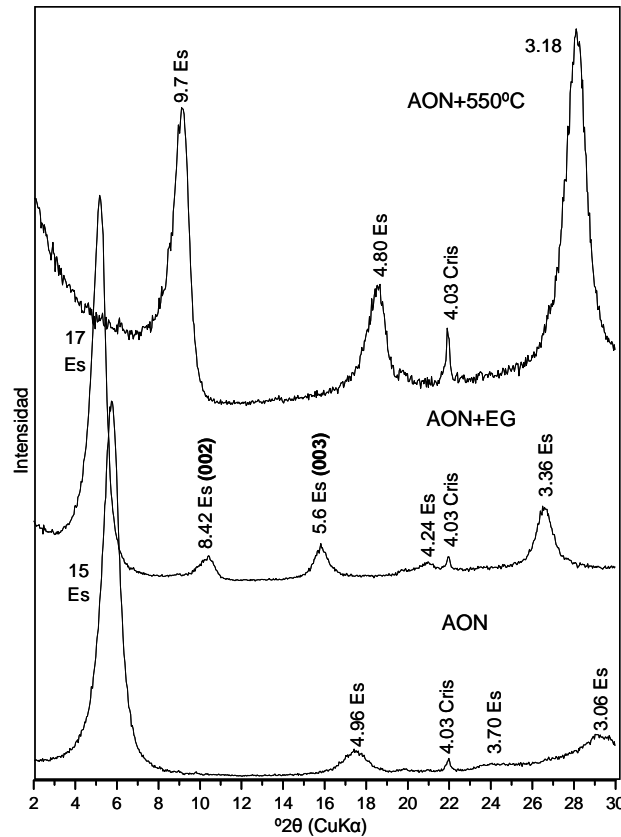


Figura 4.12. Diagramas de DRX del AON, AON+EG y AON+550°C de la muestra S2M10, en el que se observa que ésta constituida por esmectita y, en menor proporción, cristobalita. Los espaciados  $d$  están en Å.

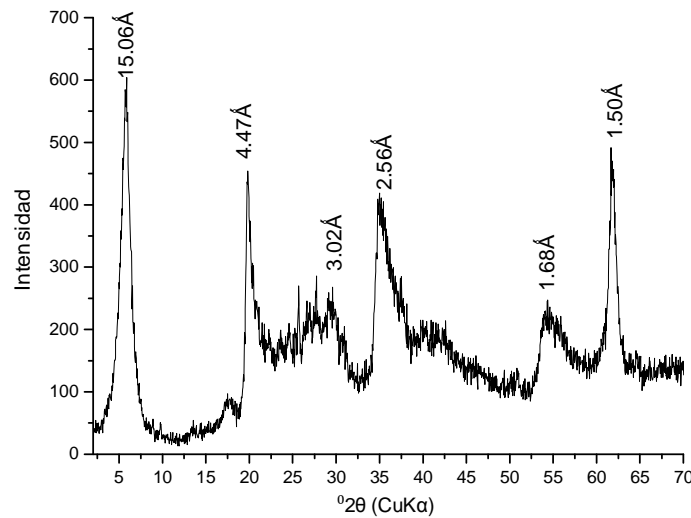


Figura 4.13. Diagrama de polvo de DRX de la fracción <2 µm, representativo de la formación Tobas Blancas alejada del domo, en el que se aprecia un espaciado de la reflexión 060 a 1.50 Å, indicativo de que sólo contiene esmectita dioctaédrica (muestra S2M10).

Por otro lado, las muestras de las **Tobas Blancas de los sondeos cercanos** están constituidas también por esmectita y, ocasionalmente, menores proporciones de illita, cristobalita y zeolitas (Ver Tabla 4.5). Presentan difractogramas similares a los de las muestras alejadas del domo, propios de esmectitas expandibles (Figuras 4.14 y 4.15). En todos los difractogramas se observa que la esmectita hincha con etilenglicol ya que, al solvatar las muestras con EG, presentan los espaciados a aproximadamente 17 Å (001), 8.5 Å (002), 5.60 Å (003), 4.24 Å (004) y 3.36 Å (005) y colapsan a 9.8, 4.80 y 3.17 Å con el tratamiento térmico (ver Figuras 4.14 y 4.15). Sin embargo, algunas muestras, especialmente las procedentes de los sondeos SE6, SE8 y SE10, los más cercanos al domo, presentan difractogramas algo diferentes (ver Figura 4.15), ya que el valor de la relación entre las intensidades de las reflexiones 002 y 003 de la esmectita ( $I_{002}/I_{003}$ ), medido en el AO+EG claramente es  $> 1$ ; mientras que en el resto de las muestras este valor es  $\leq 1$ . Esta característica indica, según Moore y Reynolds (1997), que en algunas muestras de los sondeos SE6, SE8 y SE10, existe una alta sustitución del Al octaédrico de la esmectita por Fe y/o Mg, ya que el valor de la relación  $I_{002}/I_{003}$  aumenta con el incremento del número de cationes en la capa octaédrica. En este sentido, Milodowski *et al.* (2009) en los experimentos realizados de interacción entre bentonita de la barrera del AGP y Fe, observaron que se producía un incremento en la relación  $I_{002}/I_{003}$  de la esmectita alterada respecto a la arcilla original. Dichos autores sugirieron que podría deberse a que se había producido la sustitución de Fe en la capa octaédrica.

Además, los difractogramas de polvo de la fracción  $< 2 \mu\text{m}$  presentan una reflexión (060) variable, de manera que algunas muestras presentan una única reflexión a 1.50 Å, indicativa de la presencia solamente de esmectitas dioctaédricas; mientras que otras, también principalmente de las muestras de los sondeos SE6, SE8 y SE10, presentan dos reflexiones, a 1.52-1.53 y 1.50 Å, indicando la presencia de esmectitas tri y dioctaédricas, respectivamente (Figura 4.16; ver Tabla 4.5). En la Figura 4.16 se observa que en la mayoría de los difractogramas de las muestras del sondeo SE6 están presentes las dos reflexiones correspondientes a los espaciados 1.53 y 1.50 Å. Además, la intensidad del espaciado a 1.53 Å se acentúa a medida que las muestras son más profundas, lo que sugiere que hay un aumento de fases trioctaédricas con la profundidad. Sin embargo, en los difractogramas de algunas muestras de los sondeos SE8 y SE10 la reflexión a aproximadamente 1.52 Å es generalmente una banda, lo que sugiere la presencia de fases intermedias entre esmectitas di y trioctaédricas y, por lo tanto, la transformación de esmectitas dioctaédricas en trioctaédricas (ver Figura 4.16).

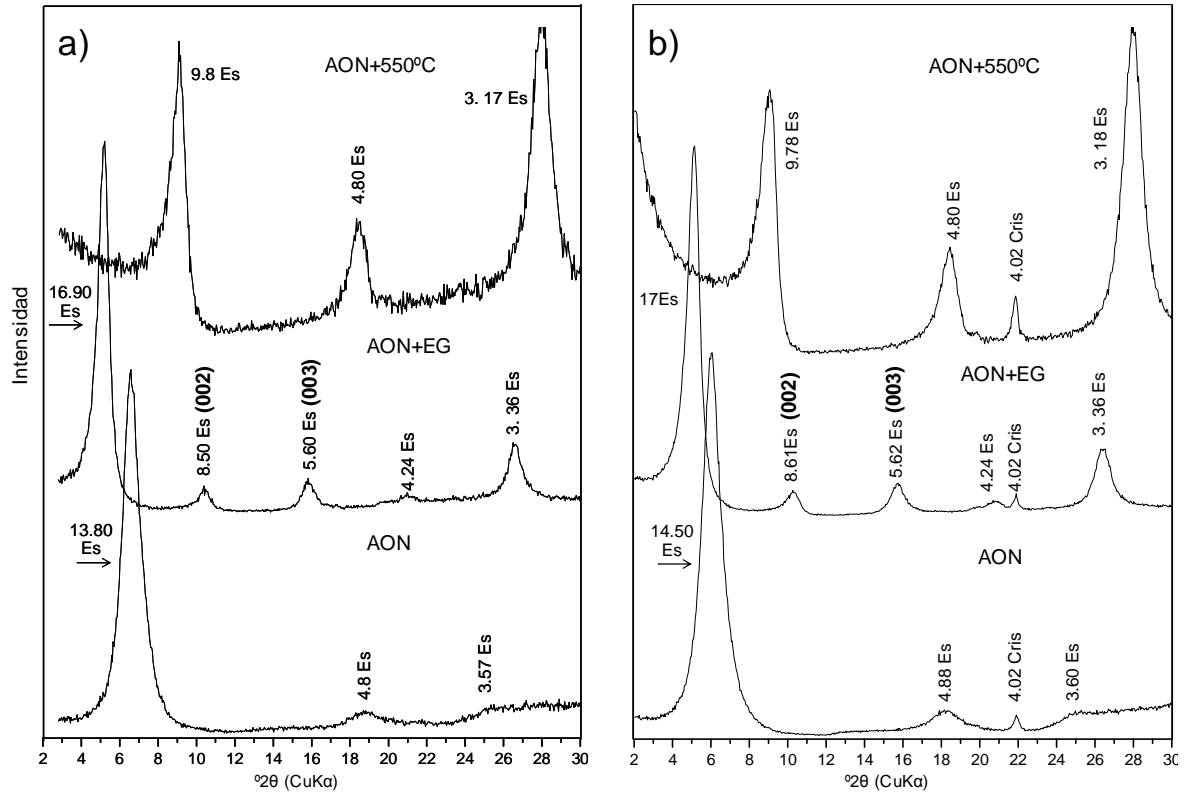


Figura 4.14. Diagramas de DRX del AON, AON+EG y AON+550°C de las muestras: **a)** SE1M21 y **b)** SE3M23. Los espaciados  $d$  están en Å.

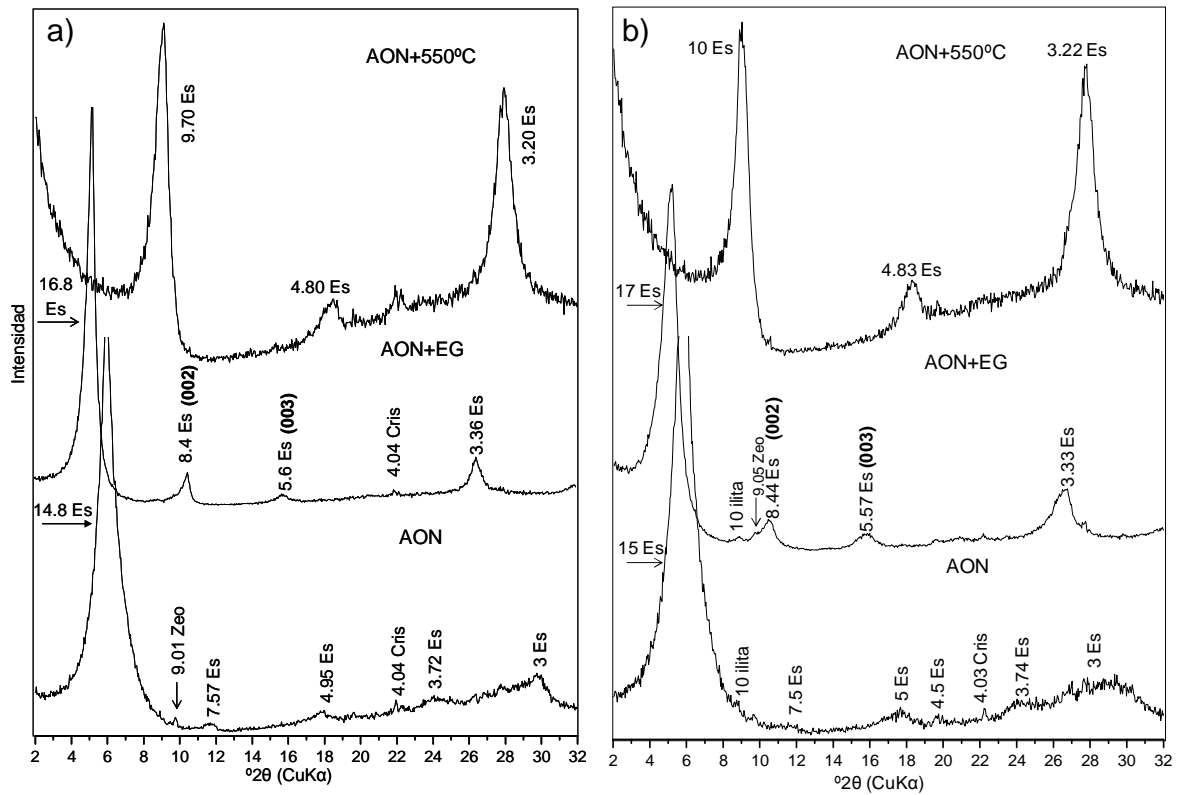


Figura 4.15. Diagramas de DRX del AON, AON+EG y AON+550°C de las muestras: **a)** SE6M17 y **b)** SE10M12. Obsérvese la relación de intensidades 002/003 en el AO+EG que es  $> 1$ . Los espaciados  $d$  están en Å.

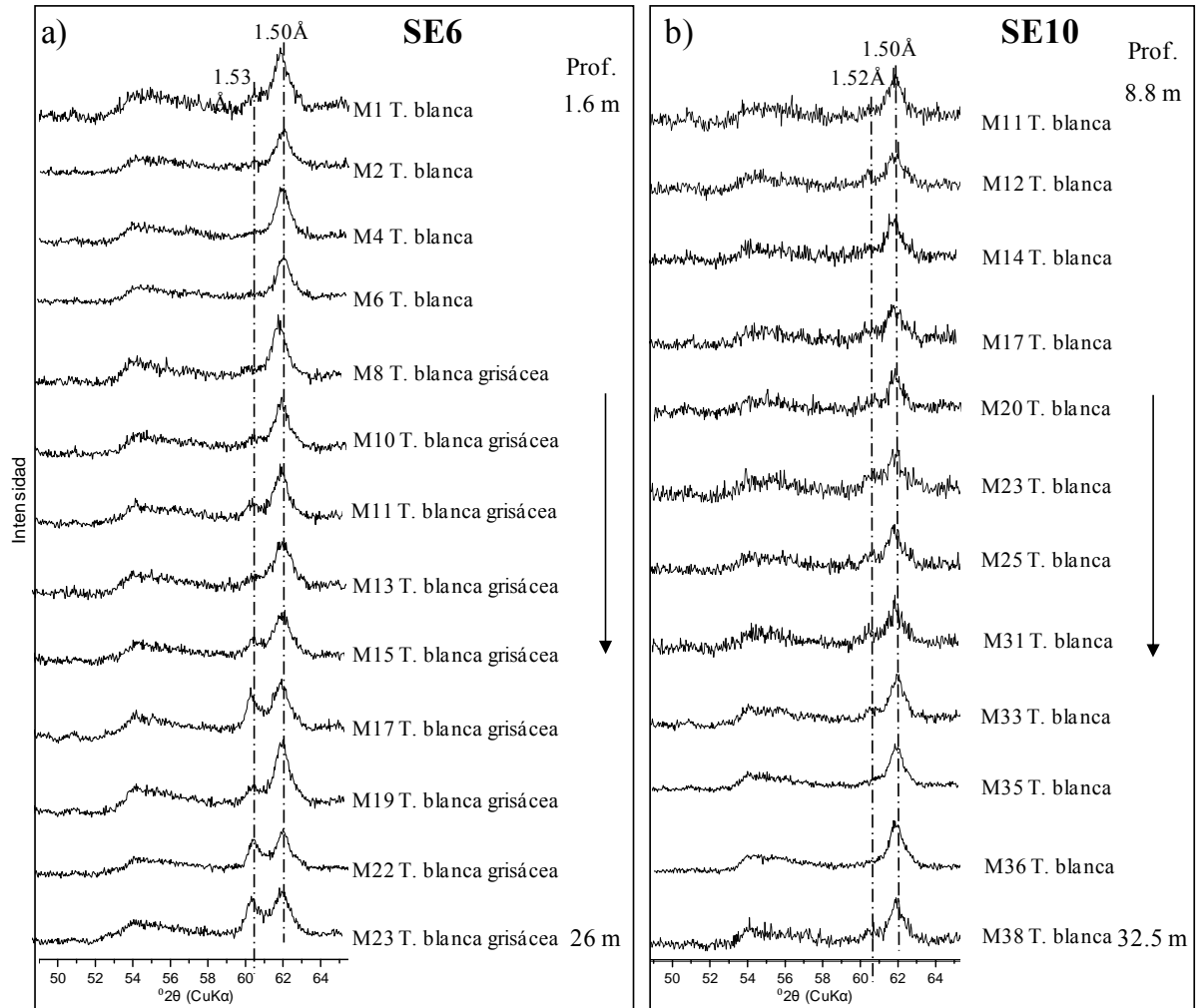


Figura 4.16. Diagramas de polvo de DRX de la fracción  $<2 \mu\text{m}$  de las muestras de los sondeos SE6 (a) y SE10 (b), en los que se observa cómo evoluciona la reflexión (060) con la profundidad. Obsérvese que, en el sondeo SE6, la presencia de esmectitas di y trioctaédricas es más acusada en las muestras más profundas. Sin embargo, en el sondeo SE10, la evolución es más irregular. En estos difractogramas se ha representado el intervalo comprendido entre  $45\text{--}65^\circ$  de  $2\theta$ , con el fin de detectar la presencia o no de cuarzo. Este mineral presenta dos reflexiones a  $1.82$  ( $50.1^\circ$  de  $2\theta$ ) y  $1.54 \text{ \AA}$ , ambas con una intensidad similar. El espaciado a  $1.54 \text{ \AA}$  estaría muy próximo a la reflexión (060) de las esmectitas trioctaédricas.

En consecuencia, los datos de DRX indican diferencias en la composición mineralógica entre las muestras de la formación Tobas Blancas procedentes de los sondeos cercanos y lejanos al domo. Así, las muestras de los sondeos lejanos están constituidas por esmectitas dioctaédricas y menores cantidades de illita; mientras que las muestras de los sondeos cercanos lo están por una mezcla de esmectitas di y trioctaédricas. Este tipo de esmectitas son más frecuentes en las muestras de los sondeos SE6, SE8 y SE10, que son los más próximos al domo.

#### b) Muestras de los niveles *Base Surge* y de la formación *Mass Flow*

La fracción  $<2 \mu\text{m}$  de las muestras de los niveles *Base Surge* y de la formación *Mass Flow*, excepto las del sondeo S1 de esta última formación, presentan características similares. Están



constituidas principalmente por esmectita y, ocasionalmente, illita, zeolitas y cristobalita (Ver Tablas 4.4 y 4.5). En los difractogramas AON de las muestra SE10M26 y S5M1, representativas de estas formaciones (Figura 4.17), se observa una reflexión intensa a aproximadamente 14.7 Å (001) y otras, de menor intensidad, a 7.4 Å (002), 5.0 Å (003), 3.70 Å (004) y 3.0 Å (005), correspondientes a la esmectita. Al tratar la muestra con EG, dichas reflexiones expanden a 16.4 Å (001), 8.2 Å (002), 5.40 Å (003) y 3.34 Å (005), respectivamente. Con el tratamiento térmico, las muestras presentan un diagrama propio de una esmectita colapsada. Además, la muestra SE10M26 presenta menores contenidos de illita y cristobalita. La relación  $I_{002}/I_{003}$ , medida en el AON+EG es  $\geq 1$  (Ver Figura 4.17) lo que sugiere que en estas esmectitas existe una alta sustitución del Al octaédrico por Fe y/o Mg. Además, todos los difractogramas de polvo de la fracción  $<2 \mu\text{m}$  presentan los dos espaciados para la reflexión (060) a 1.53 Å y 1.50 Å, correspondientes a las esmectitas tri y dioctaédricas (Figura 4.18). Estos datos ponen de manifiesto que la fracción  $<2 \mu\text{m}$  de estas muestras está constituida por una mezcla de esmectitas dioctaédricas y trioctaédricas, probablemente ricas en Fe y Mg.

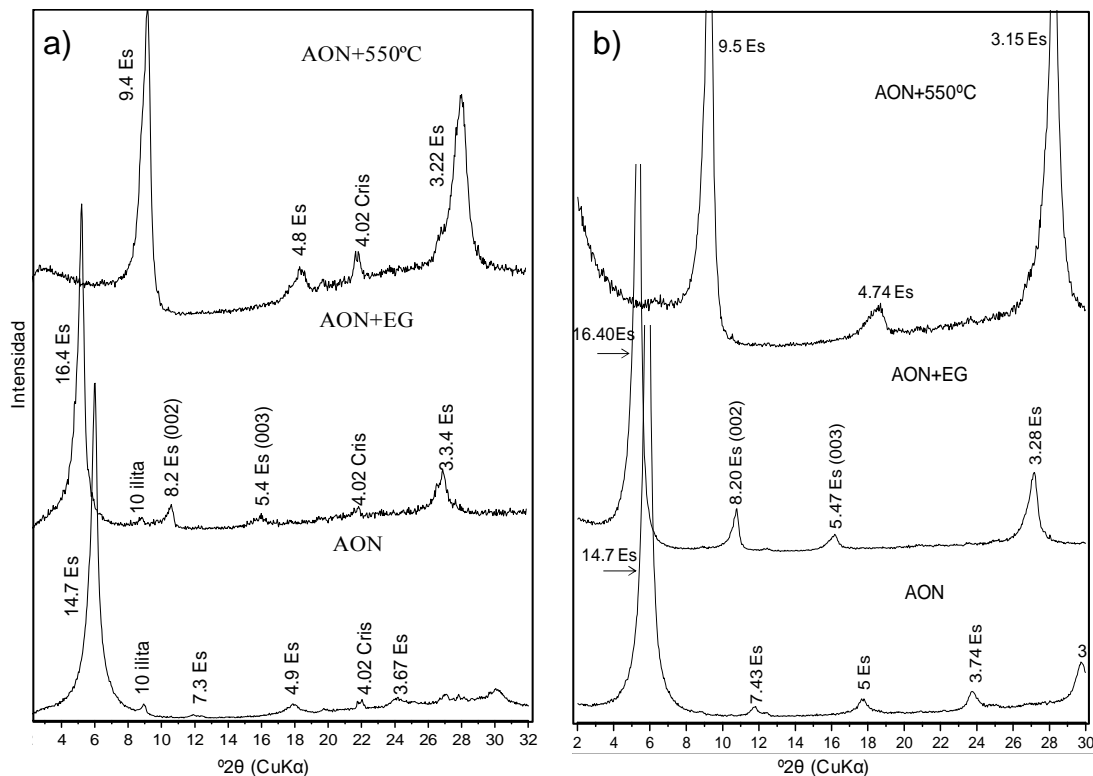


Figura 4.17. Diagramas de DRX del AON, AON+EG y AON+550°C de las muestras: **a)** SE10M26, procedente de un nivel *Base Surge*. **b)** S5M1, procedente de la formación *Mass Flow*. En ambas muestras se observa que la relación de intensidades 002/003 en el AO+EG es  $> 1$ . Los espaciados  $d$  están en Å.

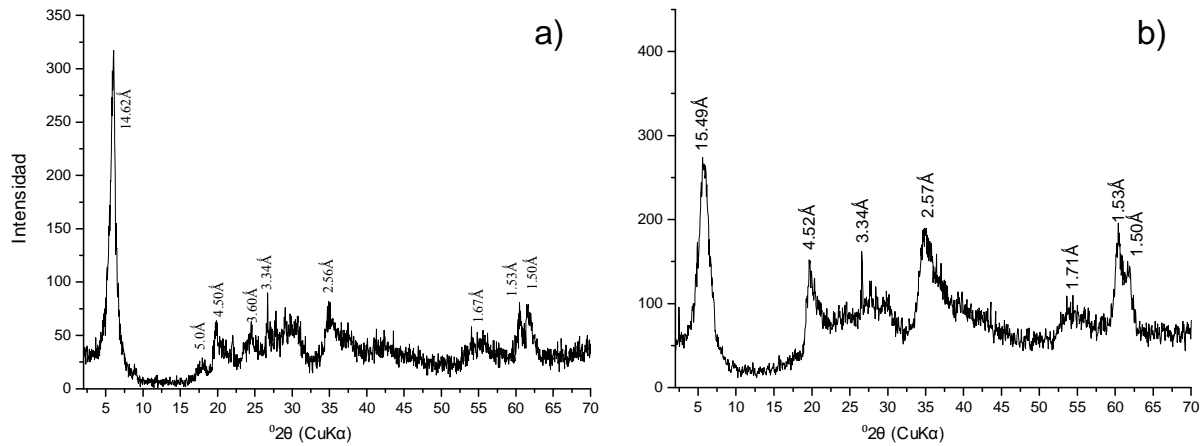


Figura 4.18. Diagramas de polvo de DRX de la fracción  $<2 \mu\text{m}$  de las muestras: **a)** SE8M12, procedente de un nivel *Base Surge*. **b)** S5M1, procedente de la formación *Mass Flow*. En ambos se aprecian los dos espaciados a  $1.53 \text{ \AA}$  y  $1.50 \text{ \AA}$ , indicativos de la coexistencia de esmectitas tri y dioctaédricas.

Por último, hay que destacar que las muestras de la **formación *Mass Flow* cortadas por el sondeo S1** presentan una composición mineralógica diferente a la de las muestras anteriormente descritas (ver Tabla 4.4). Así, todas ellas están constituidas por una mezcla, en diferentes proporciones, de un interestratificado ordenado clorita/esmectita (R1) al 50 %, del tipo corrensita, y esmectita, siendo siempre la corrensita el mineral predominante. Los difractogramas correspondientes al AON de las muestras S1M4 y S1M6 (Figura 4.19) presentan, además de las reflexiones características de la esmectita, tres reflexiones a aproximadamente  $29.8 \text{ \AA}$  (001),  $14.8 \text{ \AA}$  (002) y  $7.2 \text{ \AA}$  (003), las cuales son características de la corrensita, dado que la reflexión 001 corresponde a la suma de los espaciados  $14.2 \text{ \AA}$  (clorita) +  $15 \text{ \AA}$  (esmectita). Al tratar la muestra con EG, estas reflexiones expanden a  $30.7 \text{ \AA}$  (001),  $17 \text{ \AA}$  (002) y  $7.4 \text{ \AA}$  (003), respectivamente. El tratamiento térmico confirma la presencia de corrensita en las muestras por la presencia de un espaciado a aproximadamente  $23 \text{ \AA}$ .

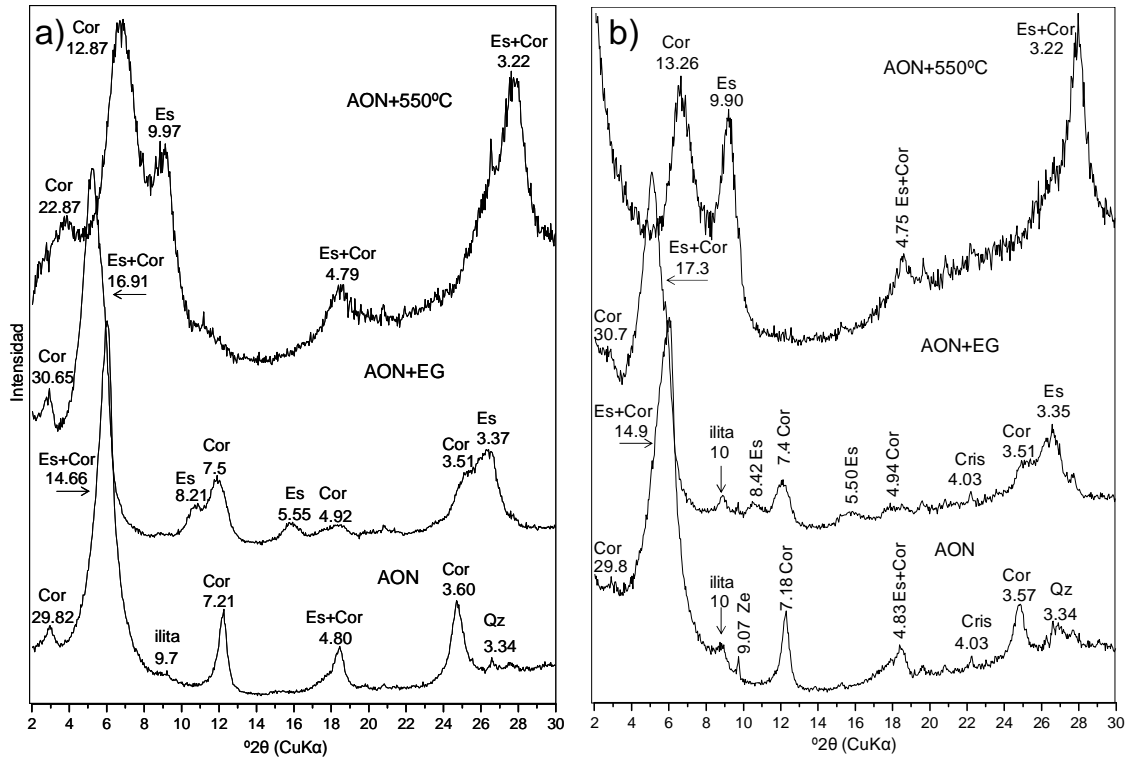


Figura 4.19. Diagramas de DRX de los AON, AON+EG y AON+550° C de las muestras **a)** S1M4 y **b)** S1M6, en los que se observa que las dos están constituidas por corrensitita, esmectita e illita, en diferentes proporciones. Los espaciados  $d$  están en Å.

Además, los difractogramas de estas muestras se han interpretado con la ayuda del programa de simulación de arcillas Newmod (Reynolds, 1985), estimándose los distintos porcentajes de los minerales de la arcilla de las muestras (Figura 4.20 y ver Tabla 4.4).

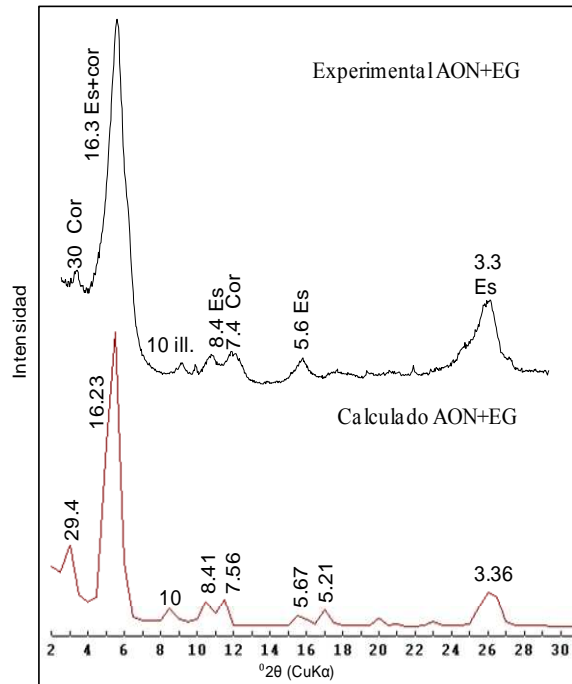


Figura 4.20. Diagramas de DRX del AO+EG experimental de la muestra S1M11 y su simulación con el programa Newmod (Reynolds, 1985) obtenido a partir de los parámetros: 50 % interestratificado clorita/esmectita ( $R=1$ ) al 50 %; 40 % esmectita dioctaédrica; 10 % illita. Los espaciados  $d$  están en Å.

Por último, los difractogramas de DRX de polvo de la fracción  $<2\ \mu\text{m}$  de todas las muestras tienen dos espaciados para la reflexión (060), a  $1.54\ \text{\AA}$  y  $1.50\ \text{\AA}$  (Figura 4.21). La primera correspondería a la corrensitita, según Inoue y Utada (1991), y la segunda a la esmectita dioctaédrica.

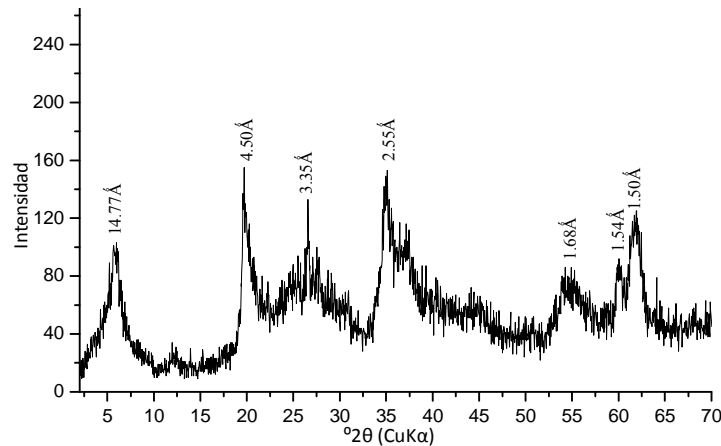


Figura 4.21. Diagrama de polvo de DRX de la fracción  $<2\ \mu\text{m}$  de la muestra S1M11 en la que se observan los dos espaciados a  $1.54\ \text{\AA}$  y a  $1.50\ \text{\AA}$ , que son característicos de la corrensitita y de la esmectita dioctaédrica, respectivamente.

#### 4.1.2.2. Caracterización textural y morfológica por MET

El estudio mediante MET indica que las esmectitas de las Tobas Blancas de los sondeos lejanos y cercanos al domo presentan una morfología muy similar. Ambas forman agregados laminares irregulares, plegados, a modo de copos y con terminaciones en puntas de pincel, con un espesor comprendido entre 10 y 25 nm (Figura 4.22). Esta última característica es indicativa de esmectitas neoformadas (De Santiago *et al.*, 2000).

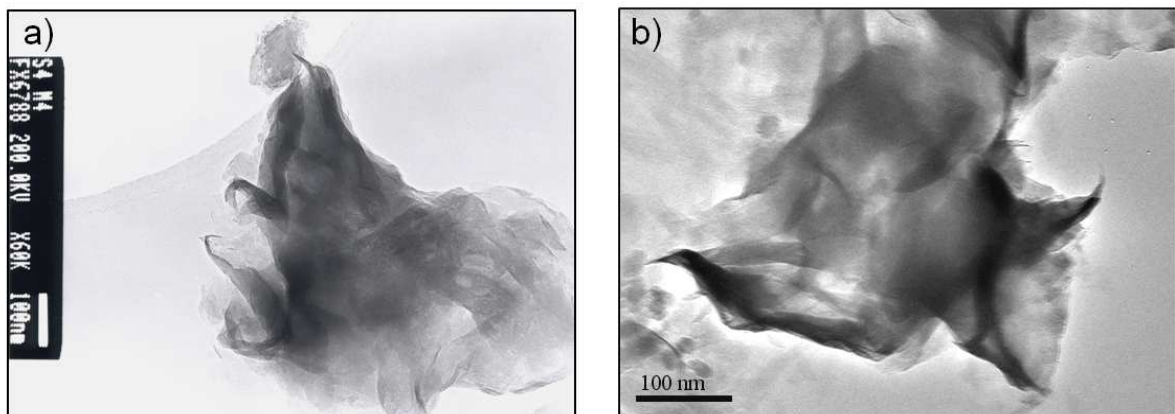


Figura 4.22. Imágenes electrónicas de MET de partículas de esmectita de la formación Tobas Blancas procedentes de las muestras: **a)** S4M4, alejada del domo. **b)** SE6M4, cercana al domo. Se observa que ambas presentan una morfología semejante, con aspecto de copo, láminas alabeadas y terminaciones en punta.

#### 4.1.2.3. Caracterización textural y mineralógica por MEB y FEG

Mediante MEB+EDX y FEG se han estudiado muestras seleccionadas de las formaciones Tobas Blancas y *Mass Flow* atravesadas por los sondeos, utilizando fragmentos y láminas delgadas pulidas. Se han descrito, en primer lugar, las características de las muestras de las Tobas Blancas, cercanas y lejanas al domo, y en segundo, las de las muestras procedentes de la formación *Mass Flow* de los sondeos lejanos al domo.

##### a) Muestras de la formación Tobas Blancas

Los minerales principales identificados mediante MEB +EDX en las muestras de la formación Tobas Blancas de los **sondeos cercanos al domo** son: esmectita, minerales de la sílice, feldespatos, zeolitas, hornblenda, calcita y, además, vidrio volcánico. Otros minerales que se han identificado y que se encuentran en menor proporción son: dolomita, apatito, ilmenita, rutilo, barita, yeso, óxidos de Ti, oxihidróxidos de Mn y de Fe. Todos ellos aparecen de una manera esporádica, bien como minerales heredados o como minerales neoformados. Estos últimos minerales no han sido detectados mediante DRX por estar en proporciones por debajo del límite de detección de esta técnica analítica, sino que han sido deducidos por su morfología y la ayuda de los datos de los microanálisis puntuales.

La esmectita es el mineral predominante en todas las muestras, tal y como se ha puesto de manifiesto por DRX. Generalmente presenta una morfología en láminas alabeadas irregulares de un tamaño  $<1\ \mu\text{m}$ , con los bordes rizados y terminados en punta, originando la textura típica *cornflake*. Ocasionalmente, las láminas están unidas por puentes que dan lugar a estructuras agregadas separadas por grandes poros (Figura 4.23a). Además, la esmectita se presenta formando agregados esféricos de láminas con contactos cara-borde (Figura 4.23b). El análisis químico puntual obtenido por EDX sugiere que se trata de una esmectita aluminica (Figura 4.26b).

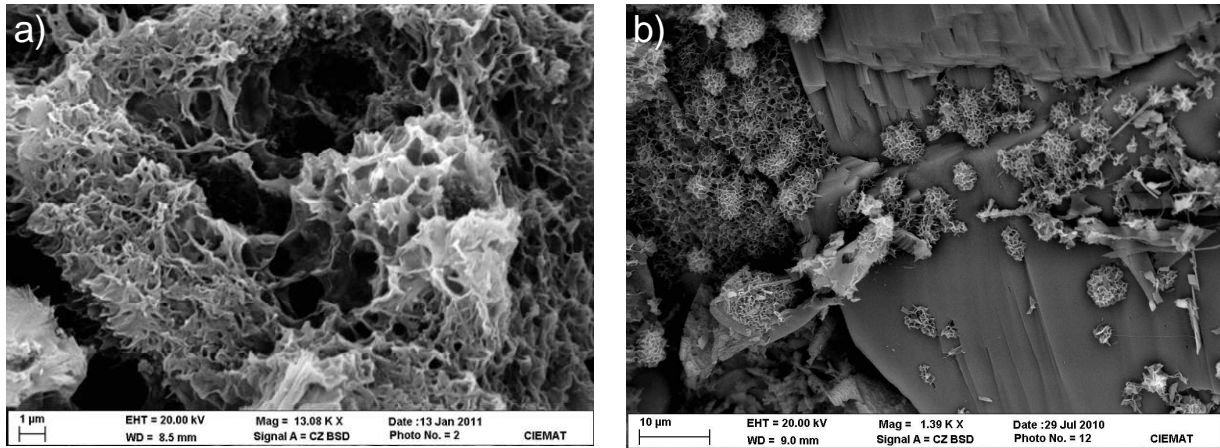


Figura 4.23. Imágenes MEB en electrones retrodispersados mostrando: **a)** láminas de esmectita unidas por puentes y dando lugar a estructuras agregadas separadas por poros (muestra SE6M10). **b)** Detalle del vidrio volcánico alterándose a esmectita formando agregados esféricos (muestra SE10M23).

Las relaciones texturales observadas entre la esmectita y el resto de los minerales sugieren que la esmectita se ha formado, principalmente, a partir de la alteración del vidrio volcánico, a expensas de los cationes procedentes de la desvitrificación del mismo, originándose, primeramente, una fina película sobre la superficie del vidrio, y posteriormente, láminas bien desarrolladas (Figuras 4.23b y 4.24a). La esmectita se origina también, pero en menor medida, por la alteración de las plagioclasas, llegando a reemplazar, en algunas ocasiones, totalmente al cristal (Figura 4.24b).

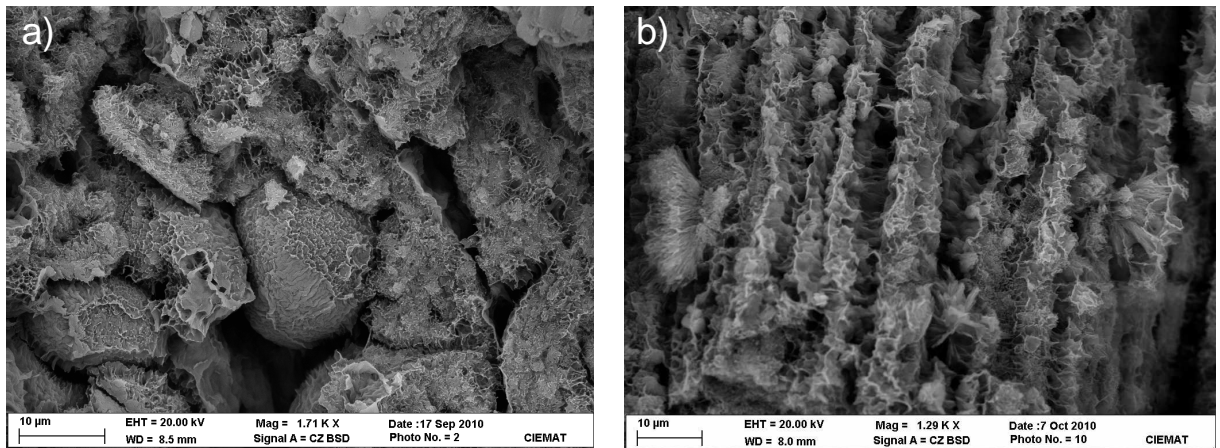


Figura 4.24. Imágenes MEB en electrones retrodispersados en las que se observa: **a)** formación de la esmectita a partir de esferulitos de vidrio volcánico (muestra SE1M16). **b)** Reemplazamiento de la plagioclasea por esmectita (muestra SE6M4).

Además, hay que destacar la presencia en todas las muestras de una esmectita con láminas de mayor tamaño, comprendidas entre 10 y 15  $\mu\text{m}$  (Figura 4.25) y con altos contenidos en Fe y Mg, según los análisis EDX (Figura 4.26), que se encuentra generalmente asociada a la esmectita-Al, mayoritaria en las muestras. Este filosilicato presenta características similares al que se ha identificado en las muestras de los perfiles cercanos y podría tratarse de una esmectita trioctaédrica rica en Fe, dada la presencia de esmectitas trioctaédricas en algunas muestras, según los datos de DRX.

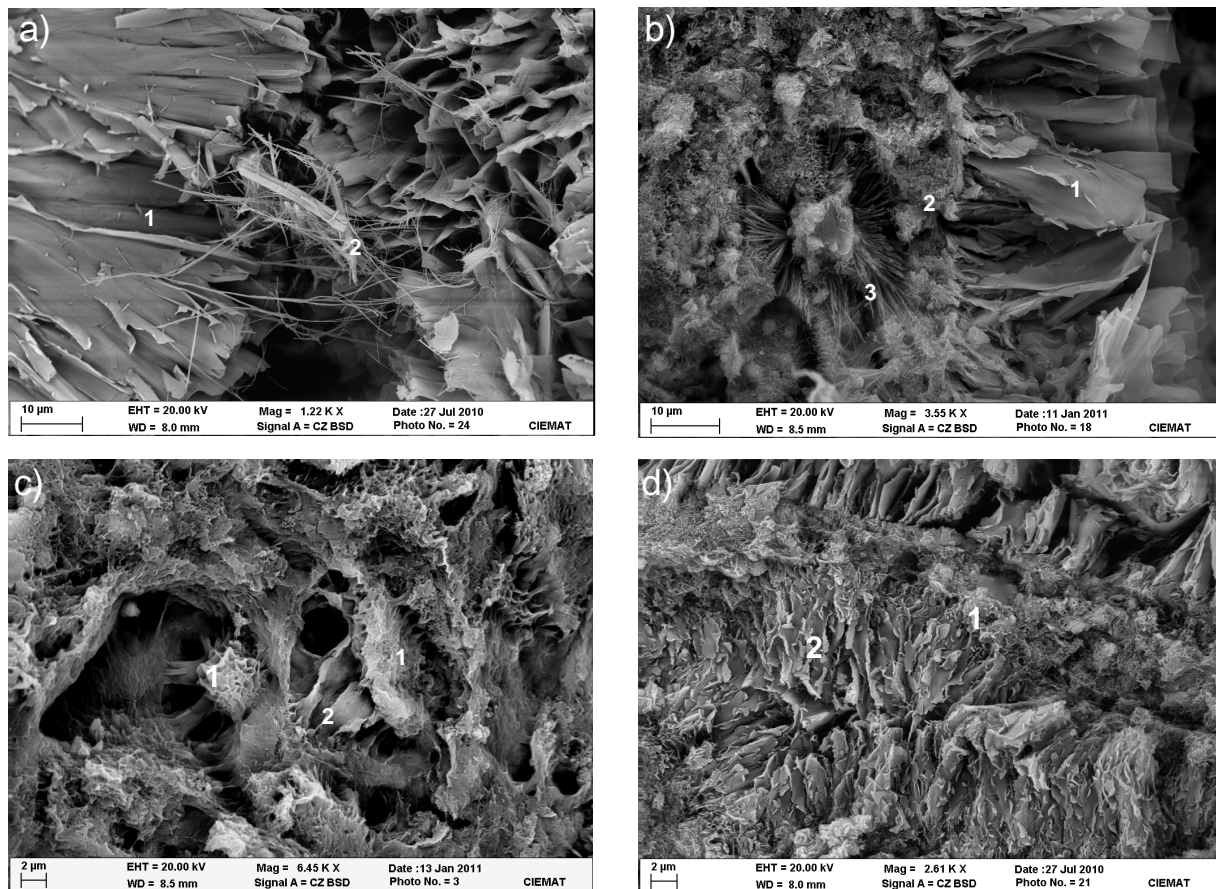


Figura 4.25. Imágenes MEB en electrones retrodispersados mostrando: **a)** aspecto de la esmectita rica en Fe y Mg con morfología en grandes láminas, asociada a mordenita prismática y filiforme (muestra SE6M19). **b)** Esmectita rica en Fe y Mg (1) en grandes láminas asociada con la esmectita-Al (2). Obsérvese cómo la zeolita (3) rellena un poro de la zona esmectítica de la muestra (muestra SE8M3). **c)** Esmectita-Al (1) asociada a una esmectita rica en Fe y Mg (2) (muestra SE6M10). **d)** Esmectita-Al (1) asociada a una esmectita rica en Fe y Mg (2) (muestra SE6M19). Obsérvese las diferencias texturales entre los dos tipos de esmectitas.

Estas observaciones, que parecen estar de acuerdo con los datos obtenidos por DRX, sugieren que la esmectita rica en Fe y Mg se formó fundamentalmente por la transformación de la esmectita-Al. Este proceso parece realizarse a través de pasos intermedios; es decir, a través de esmectitas cada vez más ricas en Fe y Mg, más pobres en Si y Al y en continuidad textural con las esmectitas-Al (Figura 4.26). Dada la importancia de este proceso de transformación de las esmectitas-Al en el contexto de este trabajo, se ha creído conveniente ilustrarlo extensamente (Figuras 4.26 a 4.31).

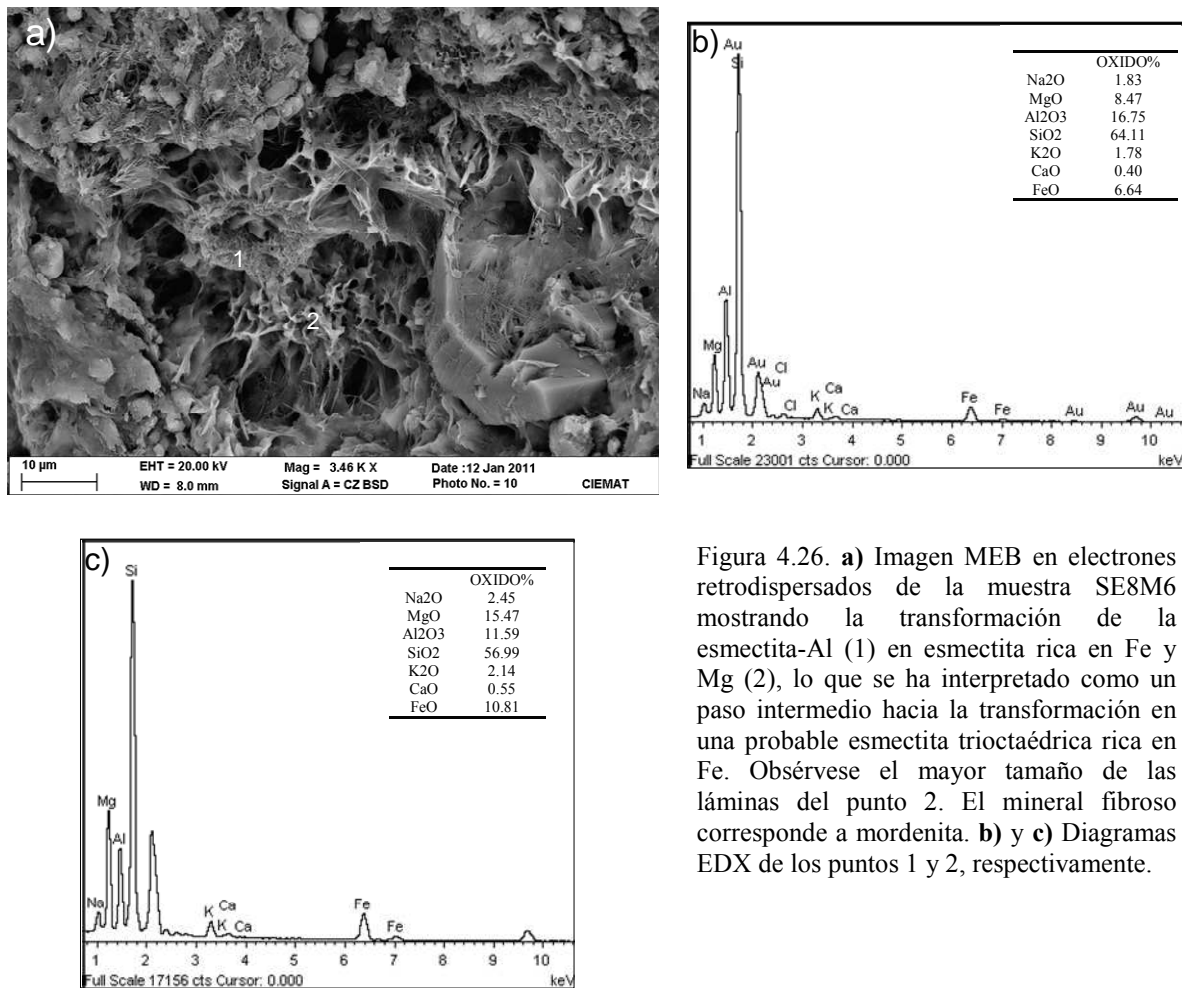


Figura 4.26. **a)** Imagen MEB en electrones retrodispersados de la muestra SE8M6 mostrando la transformación de la esmectita-Al (1) en esmectita rica en Fe y Mg (2), lo que se ha interpretado como un paso intermedio hacia la transformación en una probable esmectita trioctaédrica rica en Fe. Obsérvese el mayor tamaño de las láminas del punto 2. El mineral fibroso corresponde a mordenita. **b)** y **c)** Diagramas EDX de los puntos 1 y 2, respectivamente.



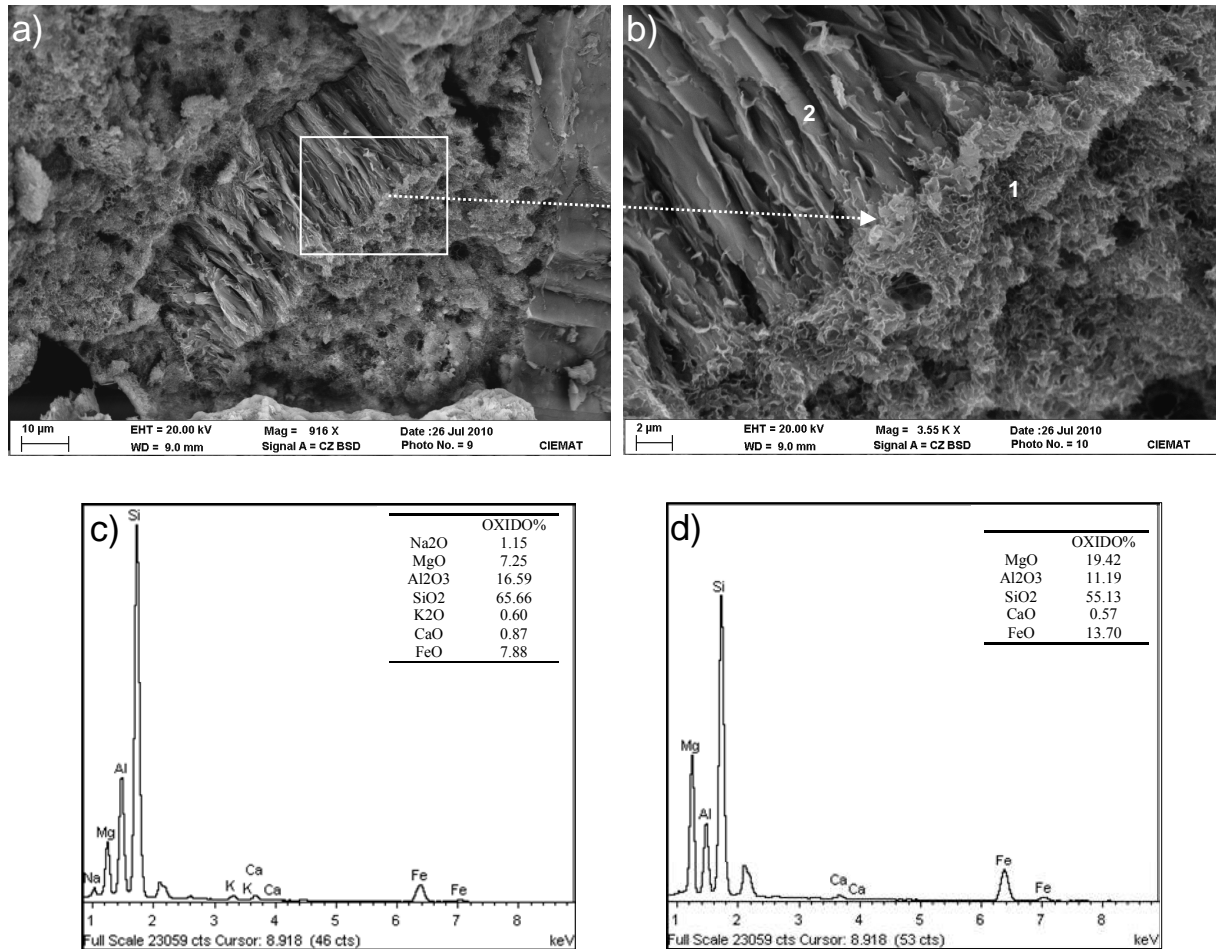


Figura 4.27. Imágenes MEB en electrones retrodispersados de la muestra SE1M7 mostrando: **a)** las láminas de esmectita-Al (1) transformándose en una probable esmectita trioctaédrica rica en Fe (2). **b)** Detalle de la transformación de la imagen anterior en el que se observa el mayor tamaño de las láminas de la esmectita rica en Fe. **c)** Diagrama EDX del punto 1 correspondiente a la esmectita-Al. **d)** Diagrama EDX del punto 2 correspondiente a la probable esmectita trioctaédrica rica en Fe.

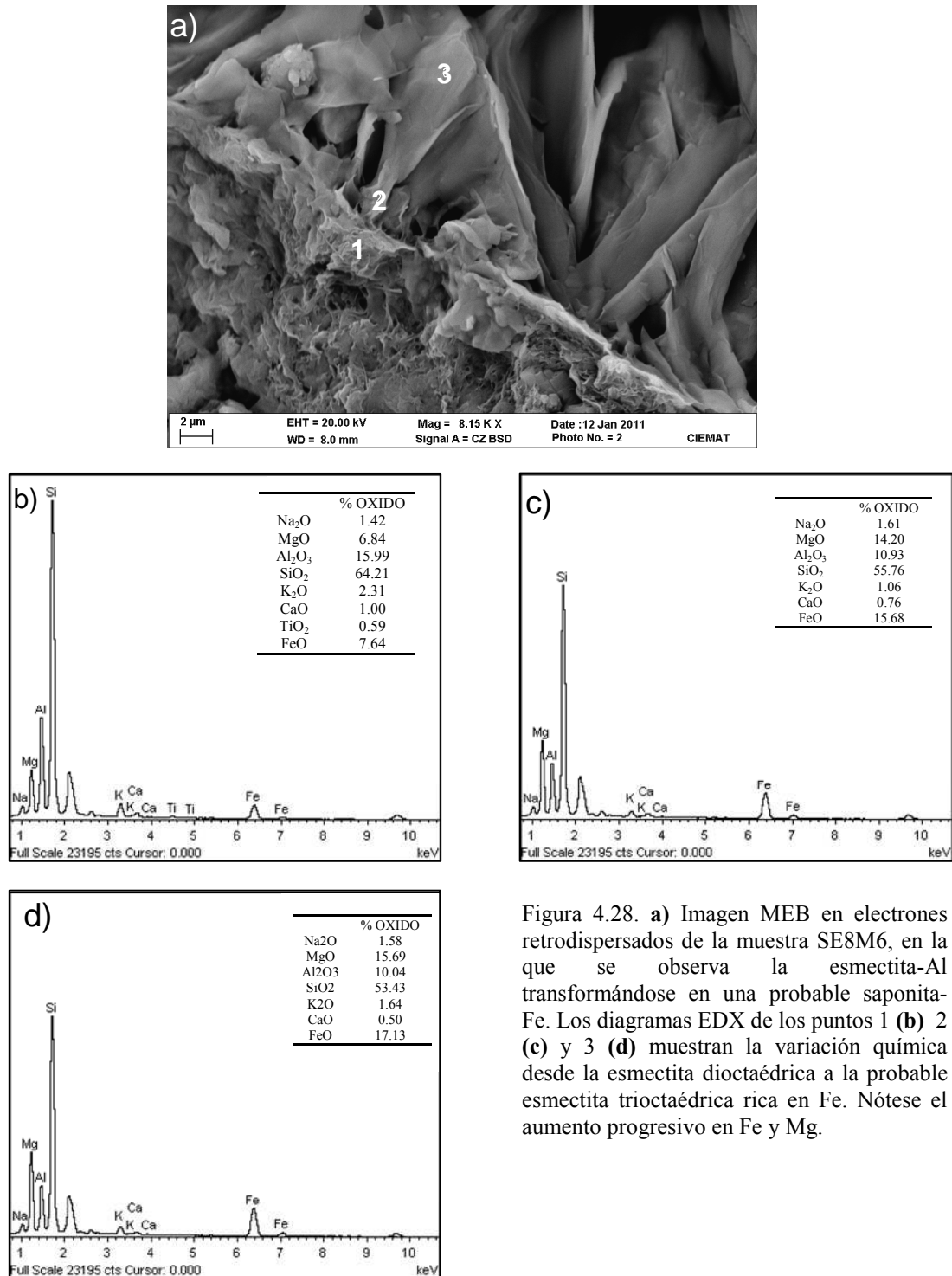


Figura 4.28. **a)** Imagen MEB en electrones retrodispersados de la muestra SE8M6, en la que se observa la esmectita-Al transformándose en una probable saponita-Fe. Los diagramas EDX de los puntos 1 (**b**) 2 (**c**) y 3 (**d**) muestran la variación química desde la esmectita dioctaédrica a la probable esmectita trioctaédrica rica en Fe. Nótese el aumento progresivo en Fe y Mg.

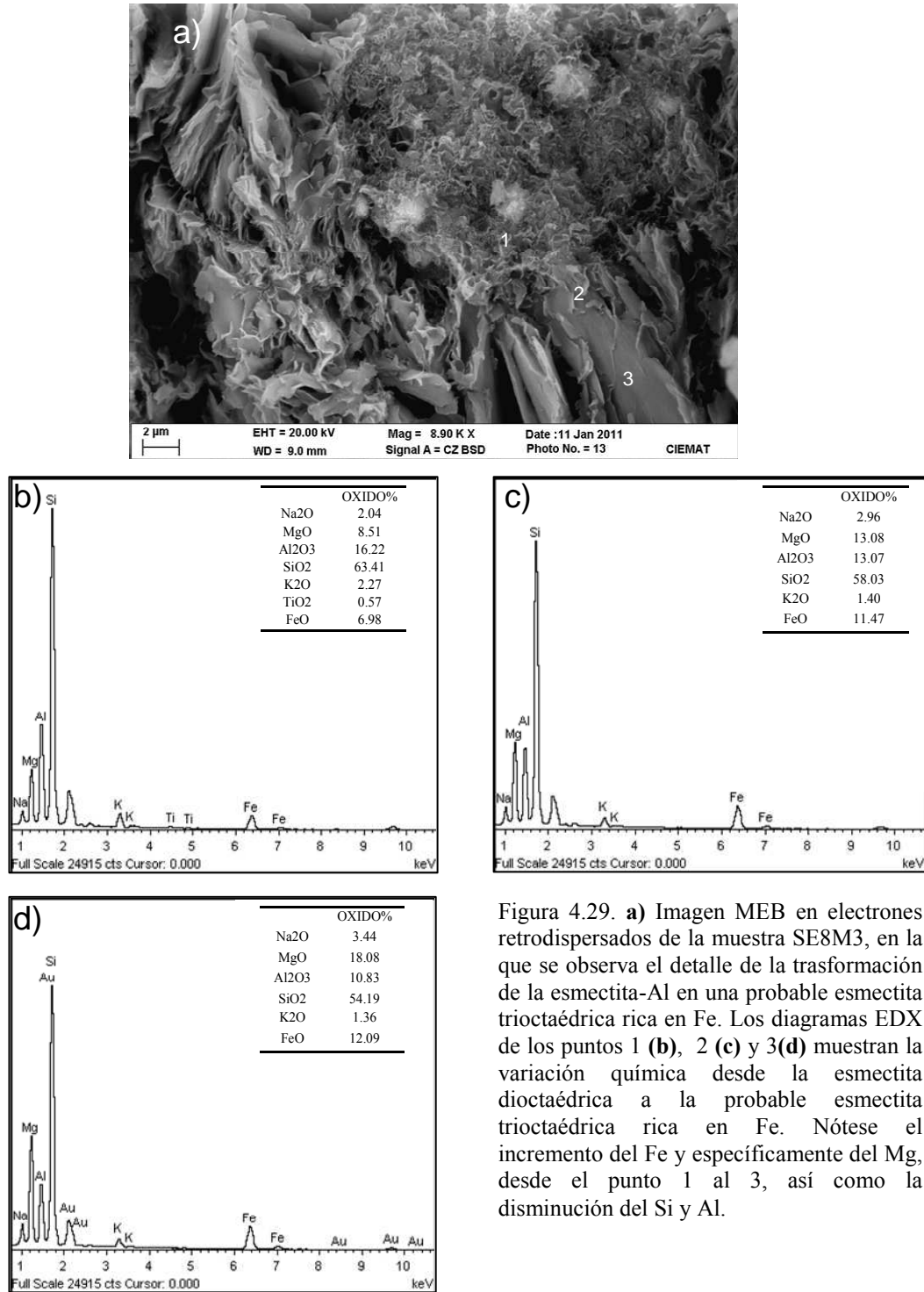


Figura 4.29. **a)** Imagen MEB en electrones retrodispersados de la muestra SE8M3, en la que se observa el detalle de la transformación de la esmectita-Al en una probable esmectita trioctaédrica rica en Fe. Los diagramas EDX de los puntos 1 (**b**), 2 (**c**) y 3(**d**) muestran la variación química desde la esmectita dioctaédrica a la probable esmectita trioctaédrica rica en Fe. Nótese el incremento del Fe y específicamente del Mg, desde el punto 1 al 3, así como la disminución del Si y Al.

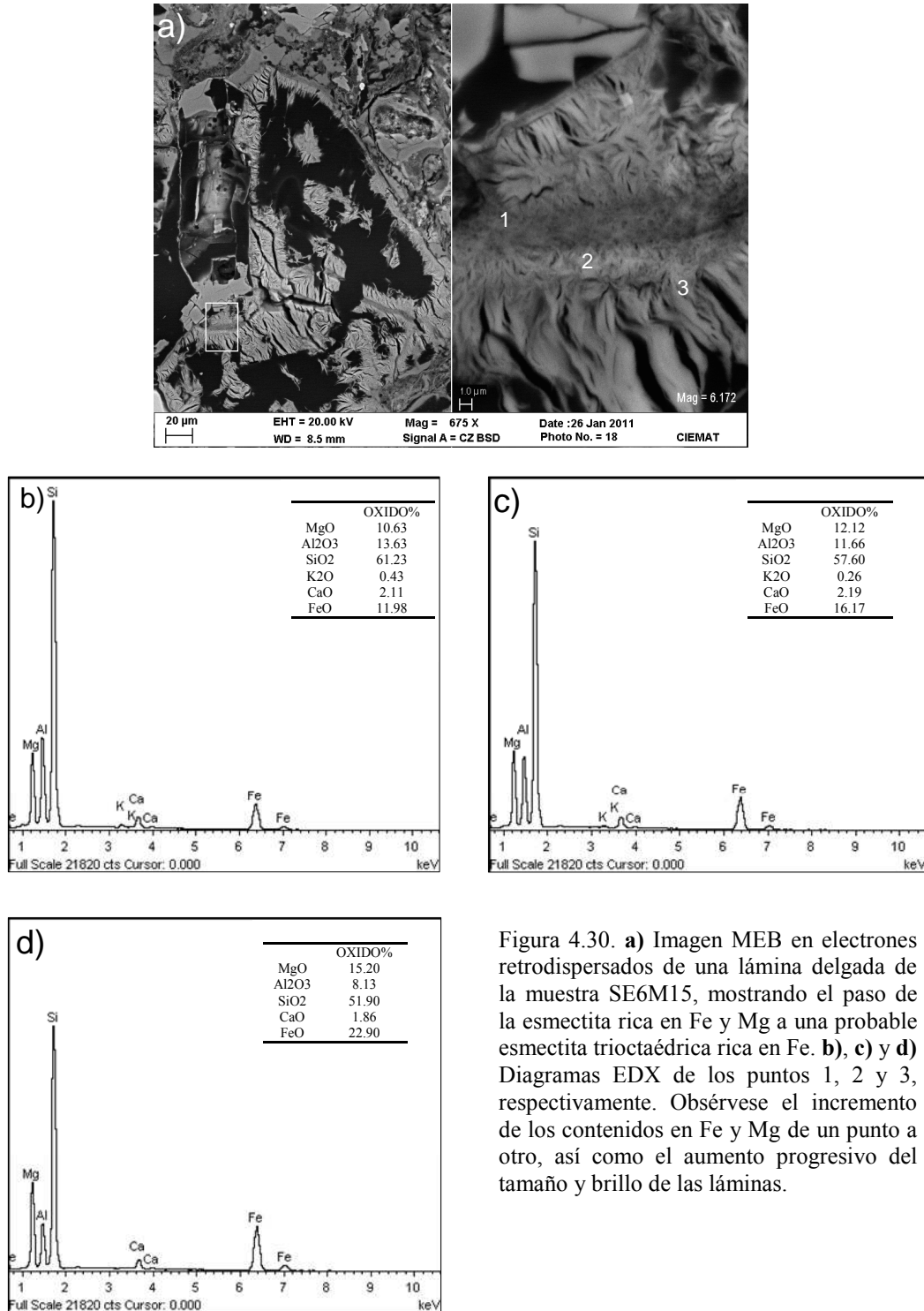


Figura 4.30. **a)** Imagen MEB en electrones retrodispersados de una lámina delgada de la muestra SE6M15, mostrando el paso de la esmectita rica en Fe y Mg a una probable esmectita trioctaédrica rica en Fe. **b), c) y d)** Diagramas EDX de los puntos 1, 2 y 3, respectivamente. Obsérvese el incremento de los contenidos en Fe y Mg de un punto a otro, así como el aumento progresivo del tamaño y brillo de las láminas.

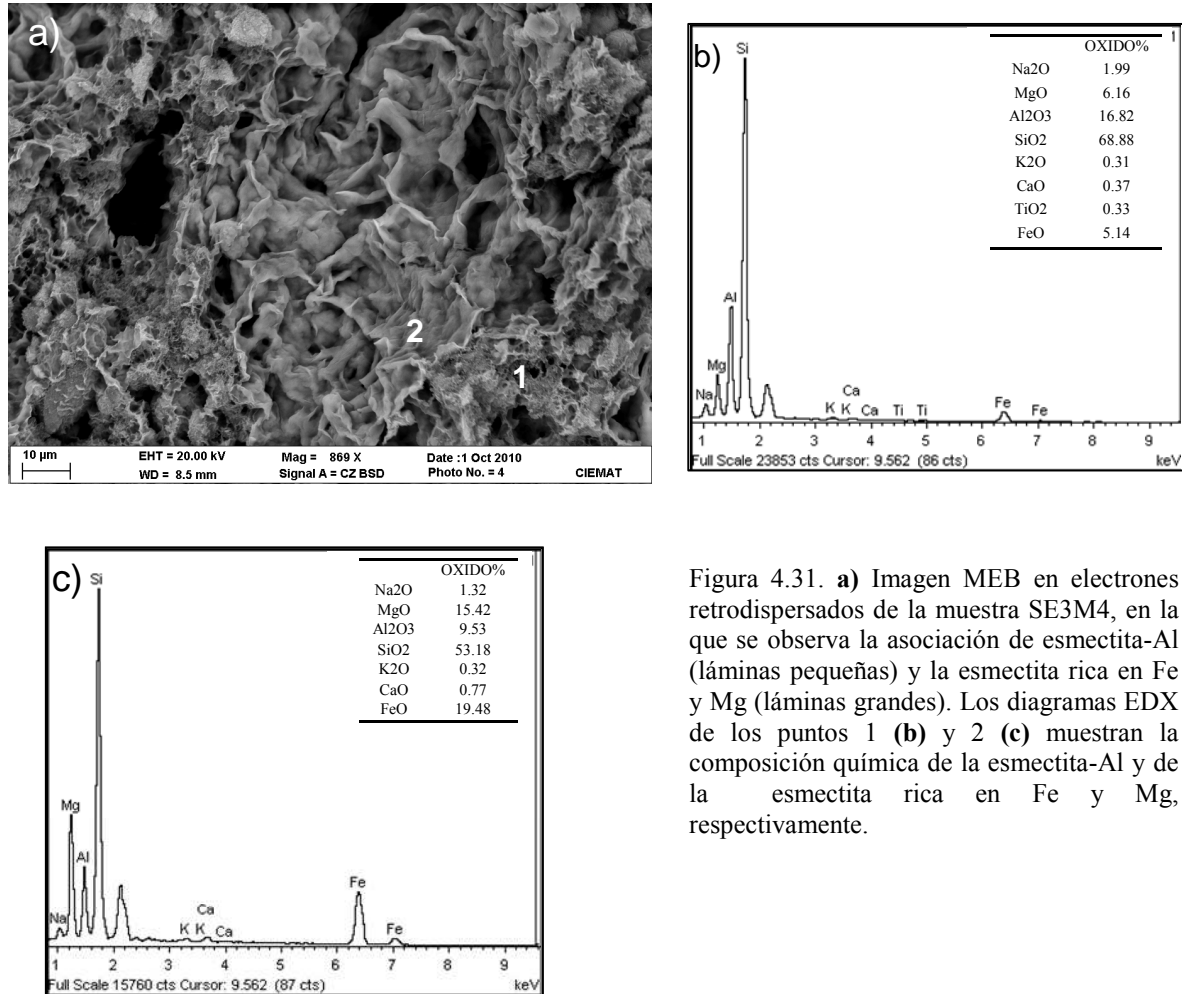


Figura 4.31. **a)** Imagen MEB en electrones retrodispersados de la muestra SE3M4, en la que se observa la asociación de esmectita-Al (láminas pequeñas) y la esmectita rica en Fe y Mg (láminas grandes). Los diagramas EDX de los puntos 1 (**b)** y 2 (**c)** muestran la composición química de la esmectita-Al y de la esmectita rica en Fe y Mg, respectivamente.

Además, se ha observado en algunas muestras que dicha esmectita rica en Fe y Mg también se forma a partir de la alteración de minerales máficos, como la hornblenda. Este hecho se ha observado fundamentalmente en las tobas blancas grisáceas del sondeo SE6, en las que es frecuente la presencia de reemplazamientos isomórficos, totales o parciales, de cristales de hornblenda por dicha esmectita (Figuras 4.32 a y b). Por último, este tipo de esmectita se encuentra también rellenando huecos de la roca, presentando una morfología en agregados laminares radiados (Figura 4.32 c).

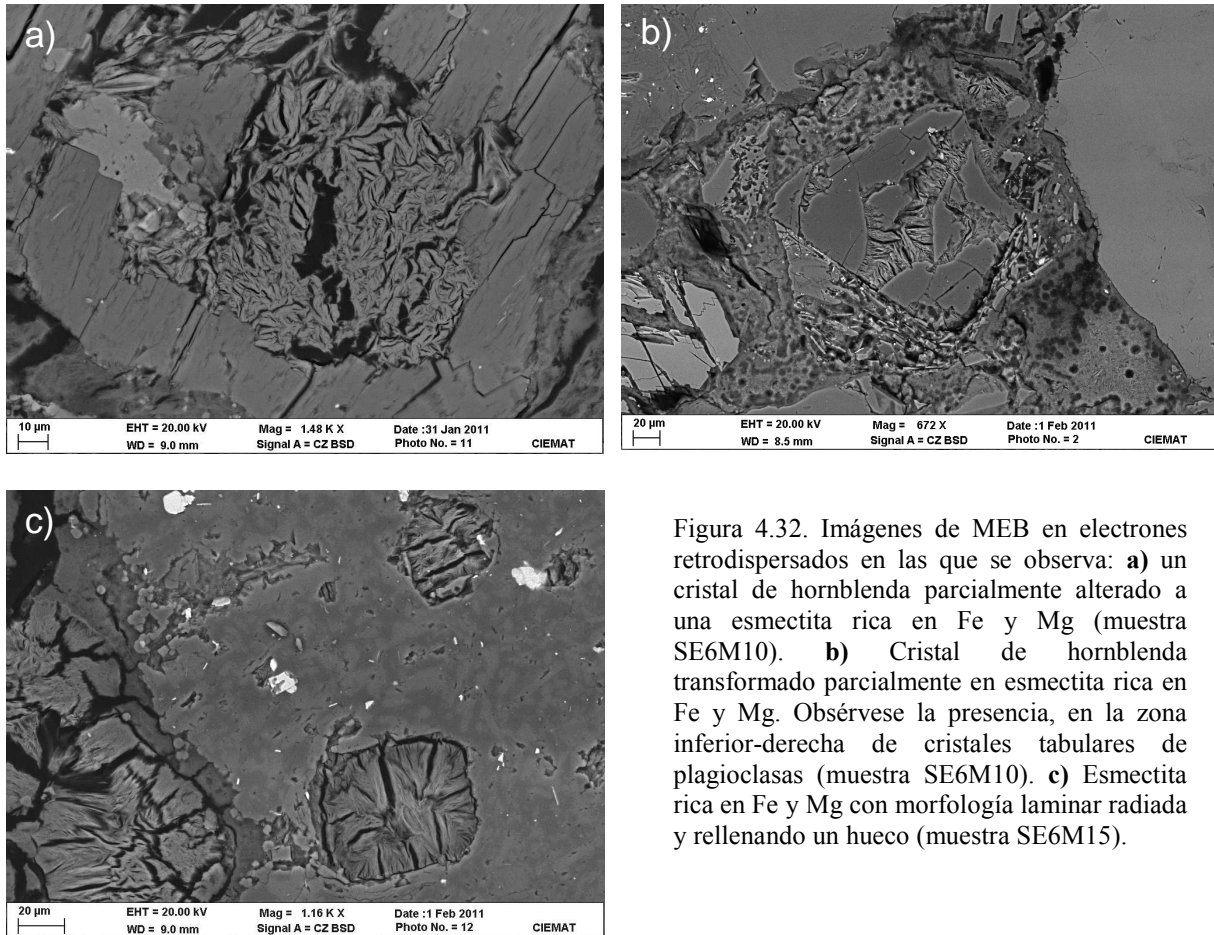


Figura 4.32. Imágenes de MEB en electrones retrodispersados en las que se observa: **a)** un cristal de hornblenda parcialmente alterado a una esmectita rica en Fe y Mg (muestra SE6M10). **b)** Cristal de hornblenda transformado parcialmente en esmectita rica en Fe y Mg. Obsérvese la presencia, en la zona inferior-derecha de cristales tabulares de plagioclasas (muestra SE6M10). **c)** Esmectita rica en Fe y Mg con morfología laminar radiada y rellenando un hueco (muestra SE6M15).

En algunas muestras del sondeo SE10 se ha identificado un mineral de la arcilla que presenta una morfología en láminas elongadas, con los bordes en punta (Figura 4.33) y con un contenido elevado de Fe ( $\text{FeO} \approx 36\%$  determinado por EDX) (Figura 4.34). Este contenido en Fe (II), equivalente a  $\approx 40\%$  de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , indica que dicho filosilicato podría ser del tipo nontronita, cuyos contenidos en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  están comprendidos entre el 38 y 47 % (Newman, 1987). Las relaciones texturales (ver Figura 4.34) sugieren que este mineral podría proceder de la transformación de una esmectita-Al.

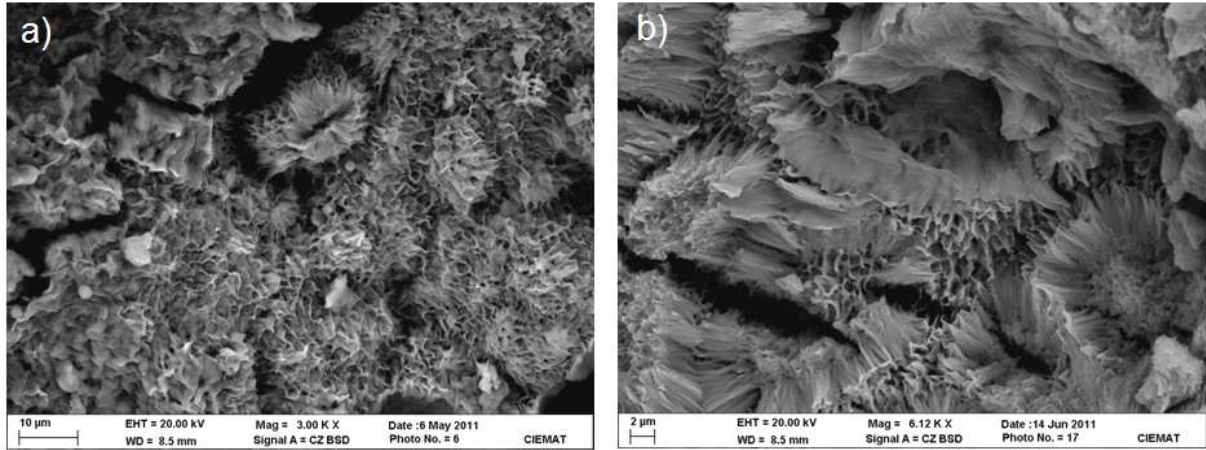


Figura 4.33. Imágenes de MEB en electrones retrodispersados de la muestra SE10M12 mostrando: **a)** el aspecto general de la nontronita. **b)** Detalle de ésta en el que se observa la morfología con los bordes en punta.

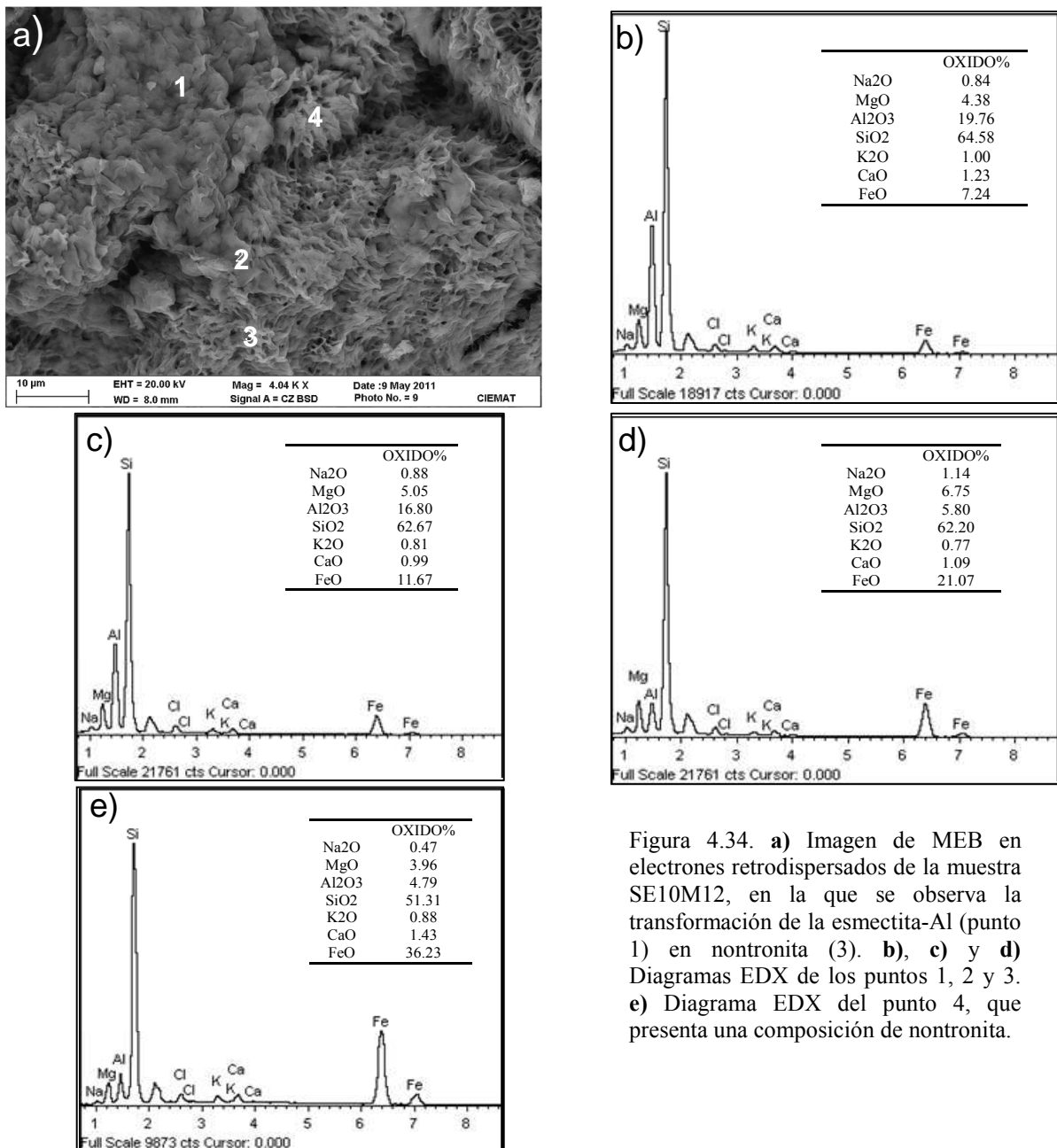


Figura 4.34. **a)** Imagen de MEB en electrones retrodispersados de la muestra SE10M12, en la que se observa la transformación de la esmectita-Al (punto 1) en nontronita (3). **b)**, **c)** y **d)** Diagramas EDX de los puntos 1, 2 y 3. **e)** Diagrama EDX del punto 4, que presenta una composición de nontronita.

Entre los feldespatos se han identificado plagioclasas y feldespato-K. Las plagioclasas son heredadas de la roca piroclástica, se muestran con hábitos idiomorfos a subidiomorfos y, frecuentemente, se disponen en agregados de cristales tabulares de tamaño comprendido entre 10 y 20  $\mu\text{m}$  (ver Figura 4.32b). También se presentan como cristales aislados de tamaño  $>50$   $\mu\text{m}$  (Figura 4.35). Generalmente, presentan huellas de disolución y, en ocasiones, están alteradas a esmectita (ver Figura 4.24b). El feldespato-K presenta hábitos desde idiomorfos a xenomorfos y generalmente son heredados de la roca volcánica original. Sin embargo, hay que destacar la presencia de agregados de cristales tabulares idiomorfos, de 2 a 10  $\mu\text{m}$  de tamaño, generalmente precipitados sobre fragmentos de vidrio, asociados a esmectita (Figura 4.36a) y, ocasionalmente, sobre cristales de feldespato-K y plagioclasas heredadas, a favor de los planos de exfoliación (ver Figura 4.35). También se muestran rellenando poros de la roca y asociados a esmectita y cristobalita (Figuras 4.36b y 4.37b). Esta relación textural ha sido descrita también por Christidis *et al.* (1995) en los depósitos de bentonita de la zona oriental de la isla de Milos (Grecia). Todas estas características sugieren que estos cristales de feldespato-K son neoformados. Las relaciones texturales observadas sugieren que dicho feldespato parece haberse formado principalmente a partir de la alteración del vidrio volcánico, con contenidos detectables en Na y K. No obstante, la disolución parcial del feldespato-K heredado suministraría más K al medio. En este sentido, Noh y Boles (1989) indicaron que el feldespato-K se formó a partir de vidrio volcánico en las perlitas del área de Guryongpo (Corea). Otro proceso de neoformación de feldespato-K observado sería a partir de la alteración de las plagioclasas, por disolución y precipitación.

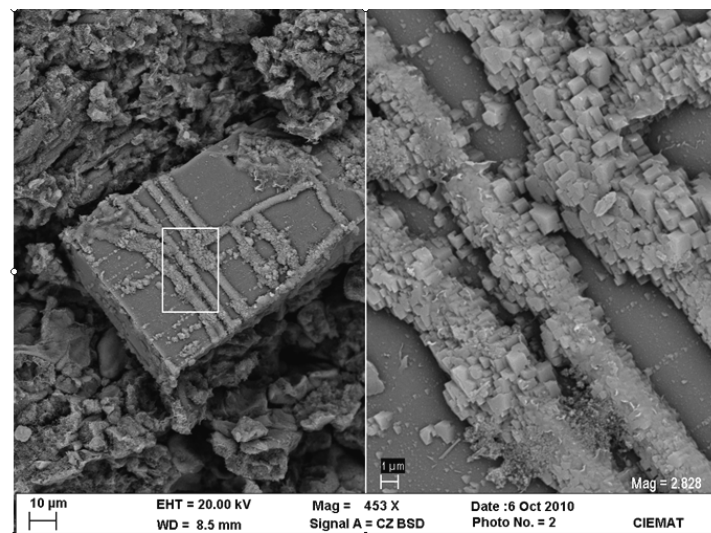


Figura. 4.35. Imagen MEB en electrones retrodispersados mostrando feldespato-K neoformado precipitado sobre un cristal de plagioclasa a favor de los planos de exfoliación y/o planos de macla. Detalle de los cristales de feldespato (muestra SE6M4).



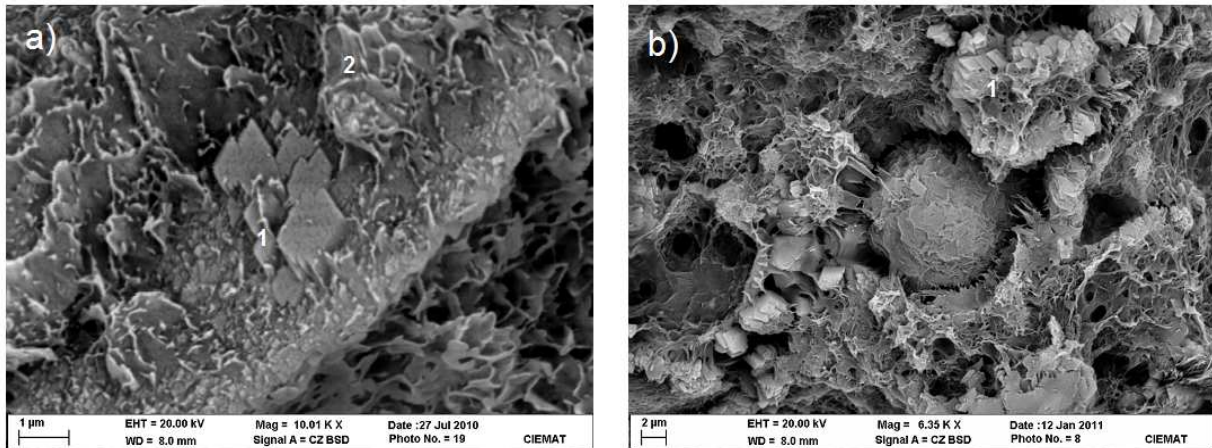


Figura 4.36. Imágenes MEB en electrones retrodispersados en las que se observa: **a)** vidrio volcánico alterándose a feldespato-K (1) y esmectita (2) (muestra SE6M19). **b)** Cristales de feldespato-K (1) relleno de los poros de la roca y asociado a esmectita. Obsérvese en el centro de la imagen un esferulito de vidrio volcánico alterado a esmectita (muestra SE8M6).

Respecto a los minerales de la sílice, se han identificado cuarzo y sílice microcristalina, probablemente cristobalita, mineral que se ha identificado también por DRX de manera generalizada y que es característico de este yacimiento (Caballero *et al.*, 1985b; Linares *et al.*, 1993; Delgado, 1993).

El cuarzo presenta generalmente hábitos subidimorfos y se considera heredado de la roca piroclástica. La cristobalita se presenta como agregados esferulíticos de microcristales tabulares (Figura 4.37 a y c) o de cristales aciculares de  $<1 \mu\text{m}$  de longitud (Figura 4.37b). Se encuentra asociada a otros minerales neoformados, como la esmectita-Al, esmectita rica en Fe y Mg (ver Figura 4.37c) y el feldespato-K (ver Figura 4.37b). Las relaciones texturales entre la cristobalita y dichos minerales neoformados sugieren que este mineral se ha formado por precipitación de la sílice liberada durante la transformación del vidrio volcánico en esmectita-Al, zeolitas y feldespato-K. Así como de la esmectita-Al en esmectita rica en Fe y Mg, proceso en el que también hay un exceso de sílice.

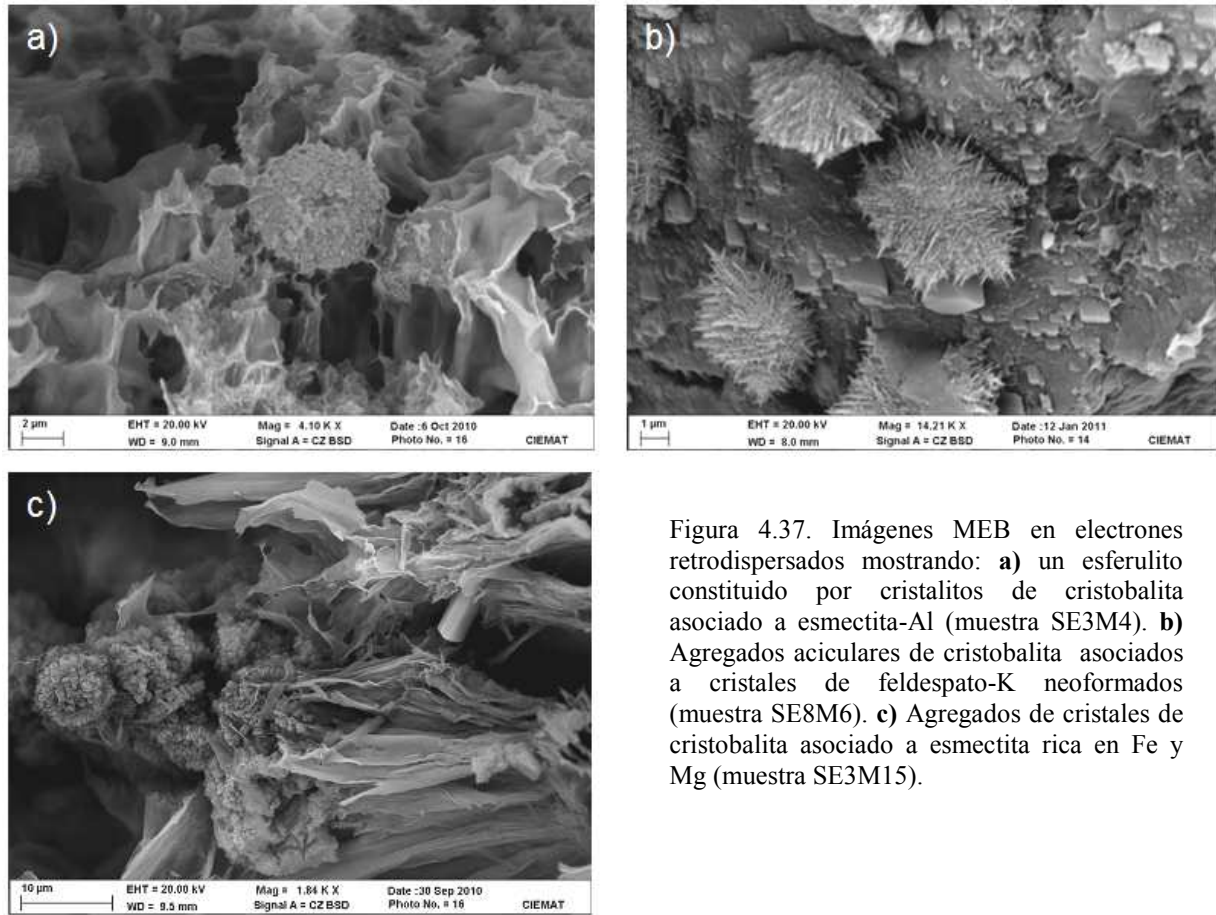


Figura 4.37. Imágenes MEB en electrones retrodispersados mostrando: **a)** un esferulito constituido por cristalitas de cristobalita asociado a esmectita-Al (muestra SE3M4). **b)** Agregados aciculares de cristobalita asociados a cristales de feldespato-K neoformados (muestra SE8M6). **c)** Agregados de cristales de cristobalita asociado a esmectita rica en Fe y Mg (muestra SE3M15).

En relación a los minerales del grupo de las zeolitas, se han identificado, mediante MEB+EDX, mordenita y clinoptilolita-heulandita. Estos minerales son relativamente frecuentes en las muestras. La asociación de la mordenita y la clinoptilolita-heulandita es un hecho frecuente en muchos yacimientos de bentonitas, tal y como han puesto de manifiesto Kacmaz y Köktürk (2006) en las tobas miocenas alteradas del área de Alaçati (Turquía).

La mordenita es la zeolita más abundante en las muestras, lo que está de acuerdo con los datos obtenidos por DRX. Este mineral ha sido objeto de distintos trabajos enfocados al estudio de la mineralogía, geoquímica, génesis y usos (Martín Vivaldi y López Aguayo, 1975; Delgado, 1993; Linares *et al.*, 1993; Benito *et al.*, 1998; Costafreda, 2008). Presenta una morfología en prismas aciculares, con una longitud comprendida entre 2 y 15  $\mu\text{m}$  (ver Figuras 4.25 a, 4.39 a y 4.42 a) y en fibras muy finas de  $<0.2 \mu\text{m}$  de diámetro, las cuales, ocasionalmente, forman agregados fibroso-radiados (Figura 4.38). Generalmente rellena poros en la roca, y está asociada a la esmectita (ver Figuras 4.38a y d) y a la clinoptilolita-heulandita (Figura 4.39). También se ha observado sobre la superficie del vidrio volcánico (ver Figura 4.38c). Las relaciones texturales observadas indican que la mordenita se pudo formar por diversos procesos:

- i) Por la alteración del vidrio volcánico, que es el proceso más común y generalizado. En este proceso, el vidrio es reemplazado por mordenita, la cual se puede formar desde el borde hacia el interior del fragmento (ver Figura 4.38c), tal y como ha sido descrito en las tobas miocenas ácidas de Alaçati (Turquía) por Kaçmaz y Köktürk (2006).
- ii) A partir de un gel precursor de composición esmectítica (ver Figura 4.38d), de forma similar a la descrita por Christidis (2001) en el yacimiento de bentonita de la isla de Kimolos (Grecia).
- iii) Por la alteración de clinoptilolita-heulandita (Figura 4.39c). Este proceso ha sido descrito por Kitsopoulos (1997) en el yacimiento de mordenita de la isla de Polyegos (Grecia). Este autor sugiere que este proceso se produce como consecuencia de un aumento de la temperatura y del cambio de la composición química de las soluciones intersticiales en el medio.

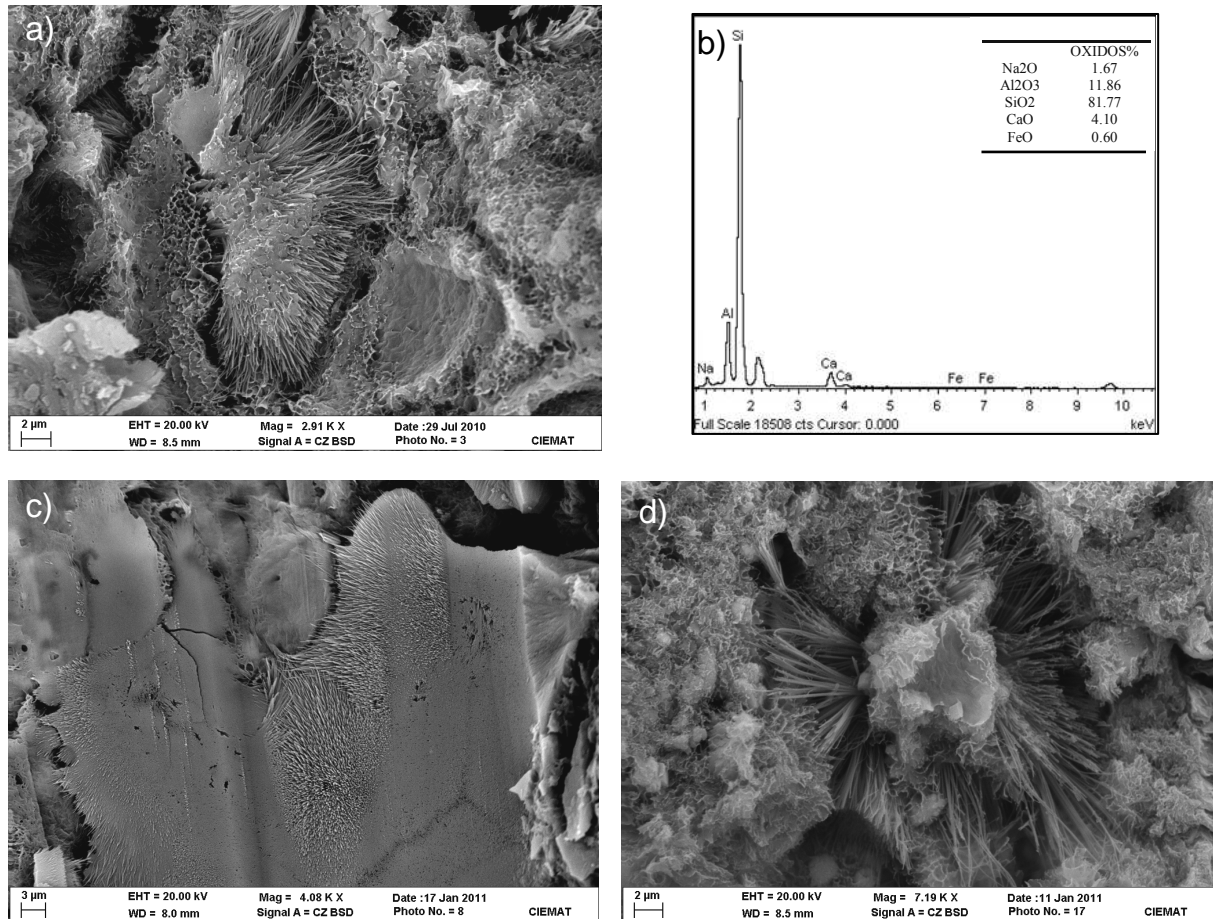


Figura 4.38. Imagen MEB en electrones retrodispersados mostrando: **a)** mordenita fibrosa relleno de un poro y asociada a esmectita (muestra SE10M23). **b)** Diagrama EDX de la mordenita. **c)** Mordenita formándose por alteración del vidrio volcánico (muestra SE10M35). **d)** Mordenita fibroso-radiada formándose probablemente a partir de un gel precursor (muestra SE8M3).

La clinoptinolita-heulandita se presenta en cristales tabulares aislados o en agregados (Figura 4.39), y está asociada a la esmectita, mordenita y calcita, principalmente. La clinoptilolita y la heulandita presentan una morfología y una composición química similares, aunque en la heulandita la relación Si/Al es  $< 4$  y en la clinoptilolita es  $> 4$  (Boles, 1972), por lo que resulta difícil su diferenciación por las técnicas empleadas en este trabajo.

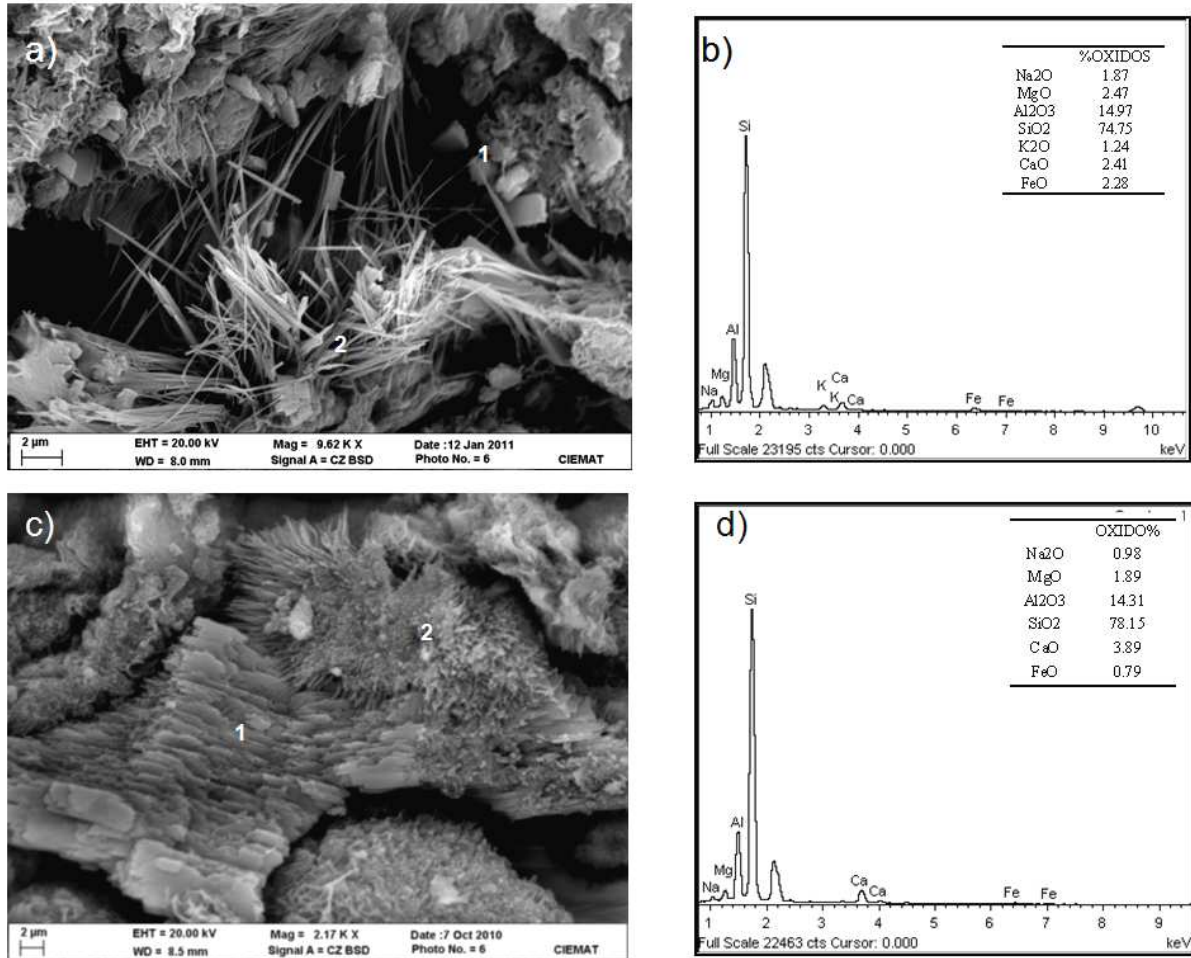


Figura 4.39. Imágenes MEB en electrones retrodispersados mostrando: **a)** cristales tabulares de clinoptilolita-heulandita (1) sobre los que están depositadas acículas de mordenita (2) (muestra SE8M6). **b)** Diagrama EDX de la clinoptilolita-heulandita. **c)** Cristales de probable clinoptilolita-heulandita (1) asociada a la mordenita fibrosa (2). Nótese en la derecha de la imagen la posible transformación de la clinoptilolita-heulandita en mordenita (muestra SE6M4). **d)** Diagrama EDX de la clinoptilolita-heulandita.

Entre los carbonatos se han identificado principalmente calcita y dolomita. La calcita es el carbonato más abundante y está presente en casi todas las muestras. Generalmente se muestra como cristales aislados y con huellas de disolución (Figura 4.40a), aunque ocasionalmente forma agregados de cristales romboédricos de tamaño comprendido entre 10 y 50 µm (Figura 4.40b). Esta calcita se formó probablemente en un ambiente meteórico, tal como indican los valores isotópicos ( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ ) obtenidos por Delgado (1993). Este autor sugiere que dicho mineral precipitó en el proceso de emersión que se produjo tras la alteración de los materiales piroclásticos.

La dolomita es muy minoritaria y se ha identificado ocasionalmente en algunas muestras. Se presenta en cristales aislados subidiomorfos y con huellas de disolución generalizadas (Figura 4.40c.).



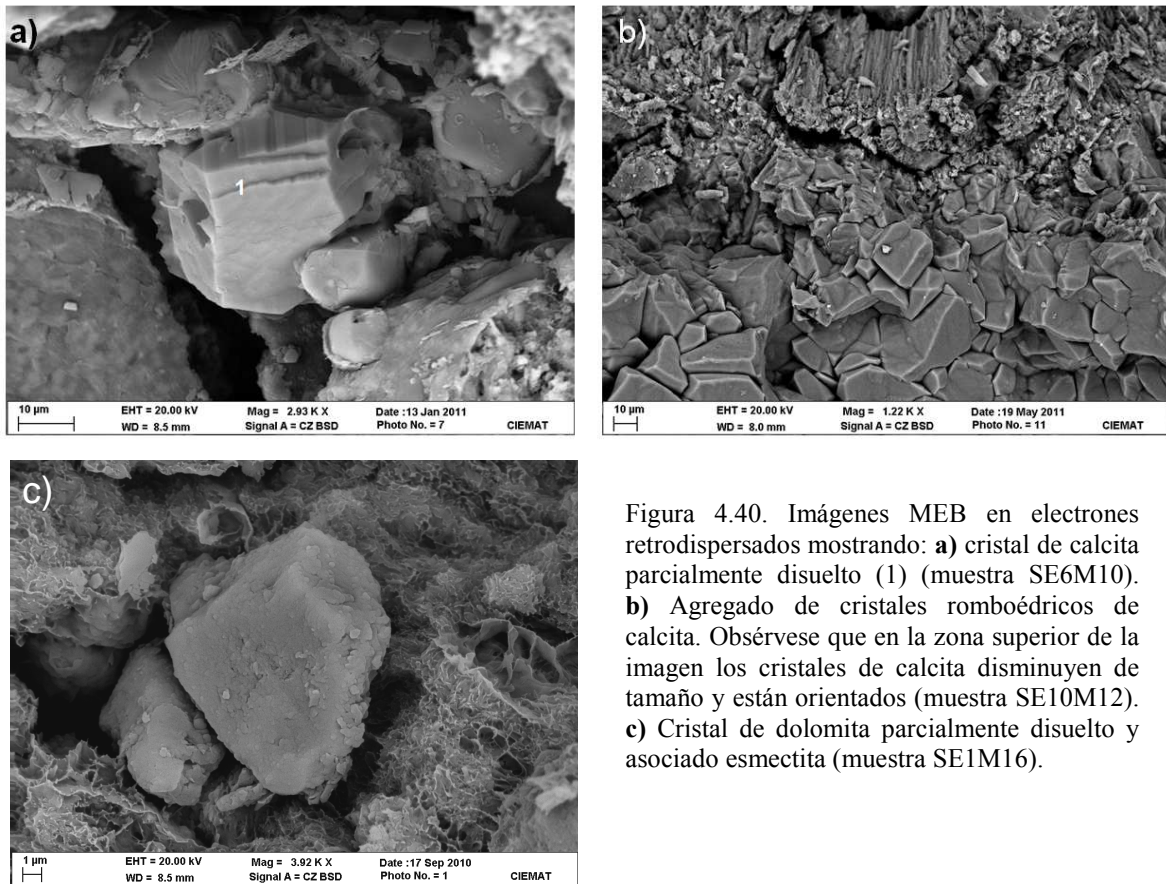


Figura 4.40. Imágenes MEB en electrones retrodispersados mostrando: **a)** cristal de calcita parcialmente disuelto (1) (muestra SE6M10). **b)** Agregado de cristales romboédricos de calcita. Obsérvese que en la zona superior de la imagen los cristales de calcita disminuyen de tamaño y están orientados (muestra SE10M12). **c)** Cristal de dolomita parcialmente disuelto y asociado esmectita (muestra SE1M16).

En relación a los minerales del grupo de los anfíboles, las características morfológicas y la composición química determinadas por MEB+EDX permiten identificarlos como hornblenda. Está presente en todas las muestras estudiadas, presentan un hábito idiomorfo a subidiomorfo, en prismas cortos o alargados y generalmente está alterada a minerales de la arcilla de composición variable (ver Figura 4.32a y Figura 4.41).

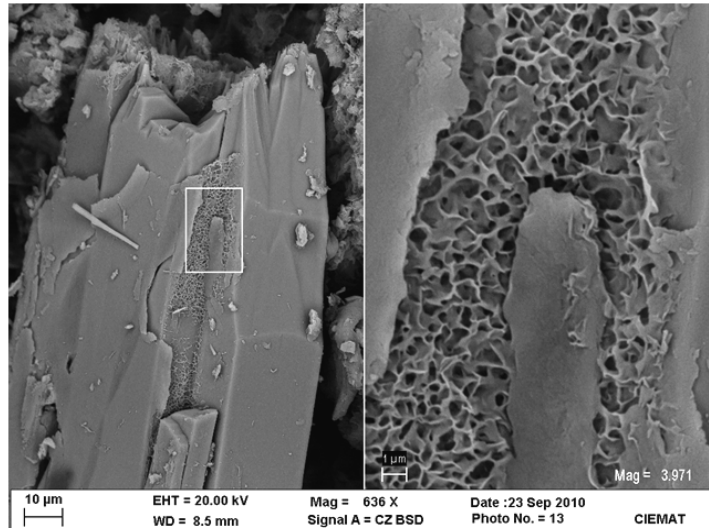


Figura 4.41. Imagen MEB en electrones retrodispersados mostrando un cristal de hornblenda parcialmente alterado a un mineral del tipo esmectita (muestra SE10M6).

Otros minerales heredados, pero que se encuentran como accesorios, son el apatito y la ilmenita. El apatito presenta un hábito idiomorfo, en prismas hexagonales y generalmente se encuentra asociado a la ilmenita (Figura 4.42a), que es el mineral de Ti más frecuente. Se presenta en cristales de pequeño tamaño,  $<25 \mu\text{m}$ , con hábitos idiomorfos a subidiomorfos. Este mineral ya fue citado por Benito *et al.* (1998) en este yacimiento.

Otros óxidos identificados, son los oxihidróxidos de Fe, oxihidróxidos Fe-Mn, oxihidróxidos de Mn (Figura 4.42b) y oxihidróxidos Fe-Ti. Todos ellos se presentan, generalmente, recubriendo la esmectita. Además, en alguna muestra y muy ocasionalmente, se ha identificado algún cristal idiomorfo de óxido de Fe, probablemente hematites (Figura 4.42c).

Entre los sulfatos identificados destacan la barita y el yeso. La barita contiene ocasionalmente Sr, y el yeso, menos frecuente que la barita, siempre se encuentra asociado con ella. Hay que destacar el alto contenido en yeso de la muestra SE10M12, en la que forma agregados masivos granulares tapizando la muestra (Figura 4.42d). Además, esta muestra contiene, entre otros minerales, agregados de calcita, nontronita, barita y óxidos de Mn. Esta asociación mineralógica sugiere que esta muestra podría haber sido afectada por un proceso de alteración supergénica. Esta sugerencia parece estar de acuerdo con los datos aportados por Delgado (1993) para la calcita y que se han explicado anteriormente.

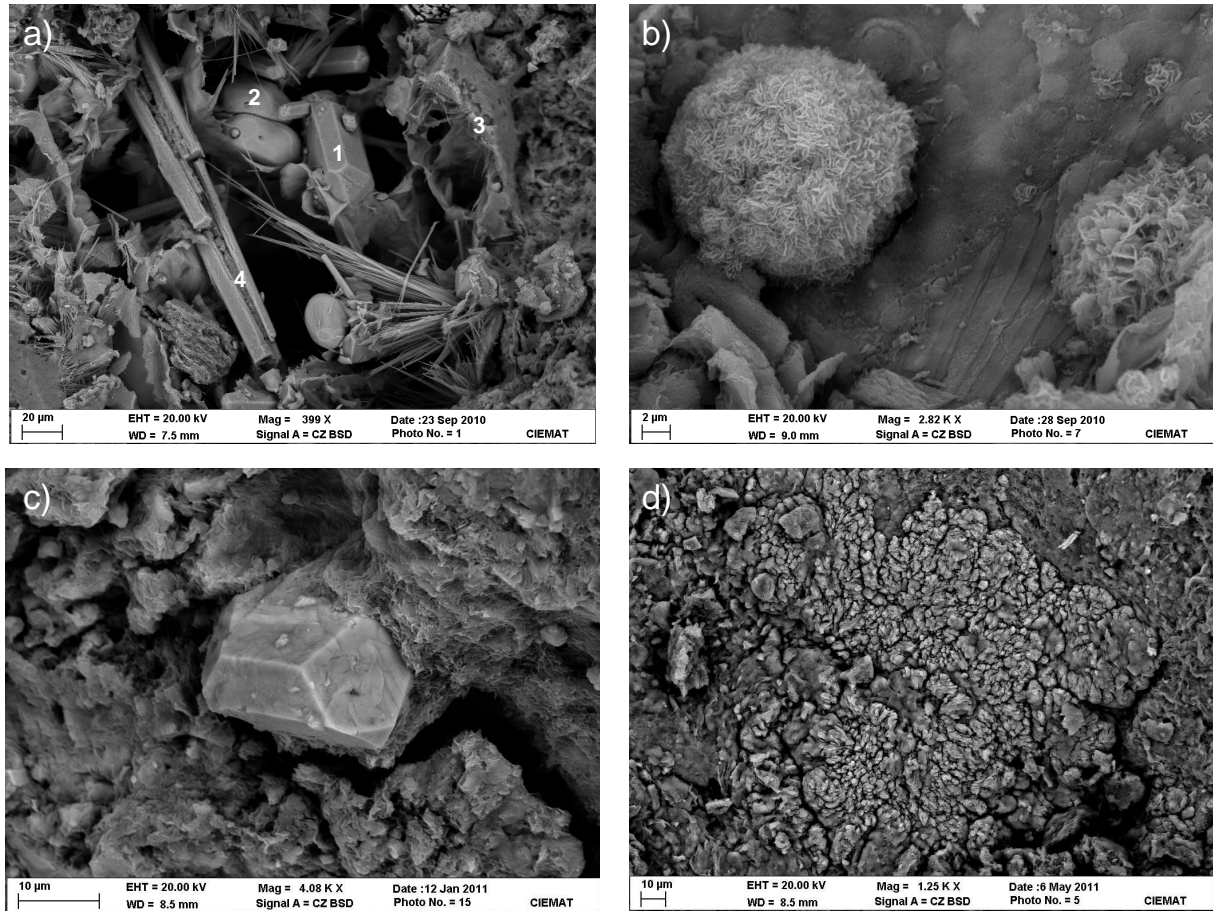


Figura 4.42. Imágenes MEB en electrones retrodispersados mostrando: **a)** cristal de apatito idiomorfo (1) asociado a ilmenita (2) en una matriz compuesta por esmectita (3) y mordenita (4) (muestra SE10M6). **b)** Óxidos de Mn impregnando un agregado esférico de láminas de esmectita (muestra SE10M12). **c)** Cristal de hematites (muestra SE8M6). **d)** Aspecto de yeso masivo granular de la muestra SE10M12.

Por otro lado, los principales minerales identificados por MEB+EDX y FEG en las muestras de la formación Tobas Blancas de los **sondeos lejanos al domo** son: esmectita, feldespatos, minerales de la sílice, zeolitas, feldespatos, calcita, hornblenda, ilmenita y apatito.

La esmectita presenta, generalmente, una morfología en láminas alabeadas irregulares, con bordes rizados y terminados en punta (Figura 4.43a y c), de características similares a las de las muestras cercanas al domo. Menos frecuente es la morfología en agregados esféricos con láminas mostrando contactos cara-borde que, ocasionalmente, originan agregados en forma de rosa (Figura 4.43b).

Es importante destacar que en estas muestras no se ha observado la esmectita con morfología en grandes láminas y rica en Fe y Mg, que estaba presente en todas las muestras cercanas al domo.



Además, se ha identificado sílice microcristalina, probable cristobalita, en forma de esferas de  $<0.1 \mu\text{m}$  de diámetro, formando agregados y asociada con la esmectita (Figuras 4.43c y d). La presencia de cristobalita en bentonitas, citada por varios autores, ha sido interpretada como un producto diagenético formado, por precipitación, después de la disolución del vidrio volcánico (Christidis *et al.* 1995).

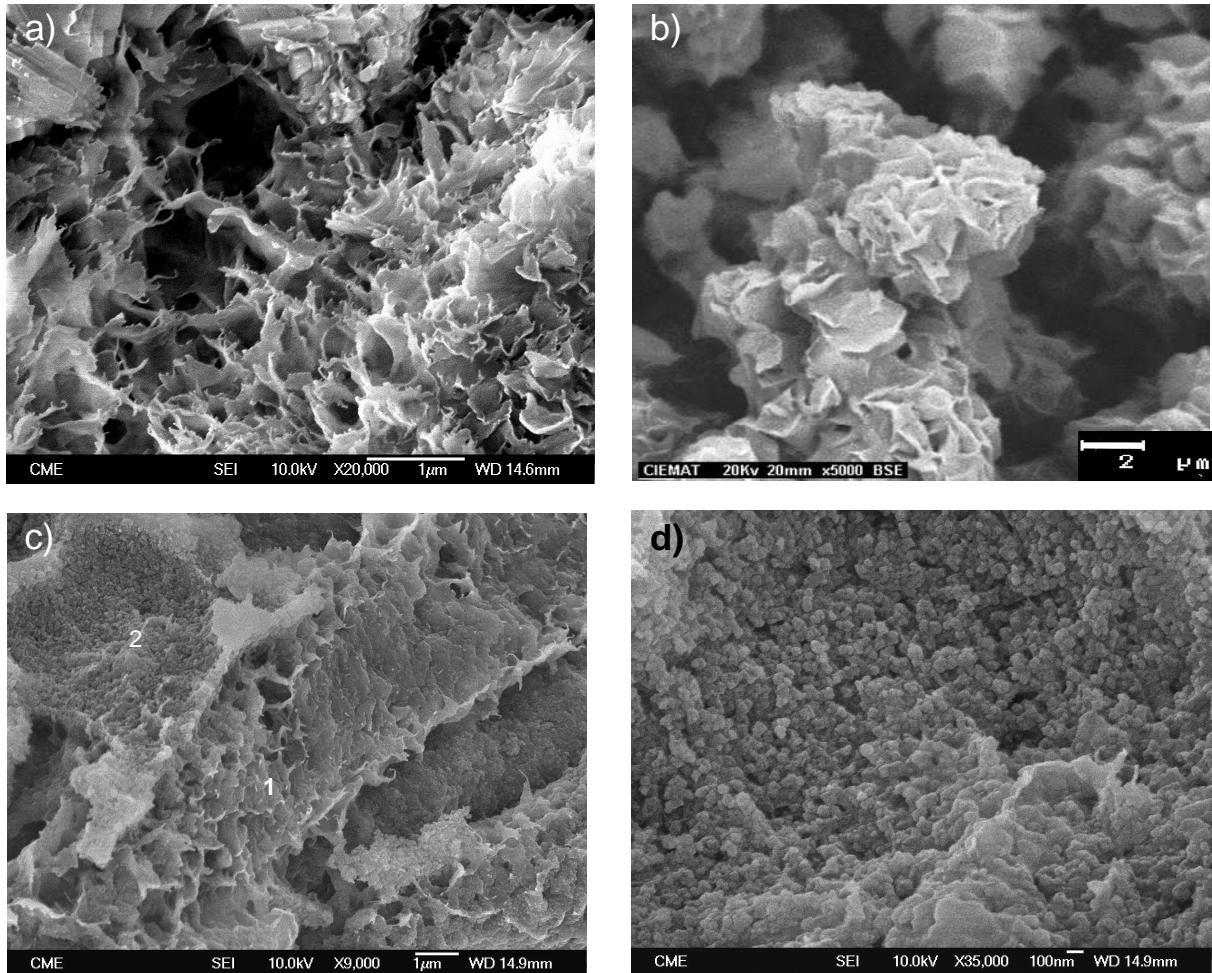


Figura 4.43. **a)** Imagen MEB-FEG mostrando la morfología en láminas alabeadas irregulares con los bordes rizados (muestra S3M10). **b)** Imagen MEB en la que se observa la esmectita con textura *cornflake*, originando agregados en forma de rosa (muestra S4M4). **c)** Imagen de MEB-FEG en la que se observa la morfología de la esmectita (1) asociada a sílice microcristalina (2) (muestra S2M10). **d)** Detalle de la sílice microcristalina, probable cristobalita, de la imagen anterior (muestra S2M10).

Las plagioclasas presentan las mismas características que en las muestras de los sondeos cercanos. Tienen hábitos variables desde idiomorfos a xenomorfos, con frecuentes huellas de disolución y, ocasionalmente, están alteradas a esmectita. Los feldespatos-K identificados son también de origen heredado y neoformado. Estos últimos forman agregados de cristales idiomorfos de 20 a 30  $\mu\text{m}$  de longitud, generalmente precipitados sobre fragmentos de vidrio volcánico (Figura 4.44a).

La calcita se ha identificado ocasionalmente en algunas muestras. Se presenta como cristales aislados o en pequeños agregados de cristales subidiomorfos romboédricos, que pueden estar parcialmente disueltos y rellenando huecos asociados a la clinoptilolita (Figura 4.44b).

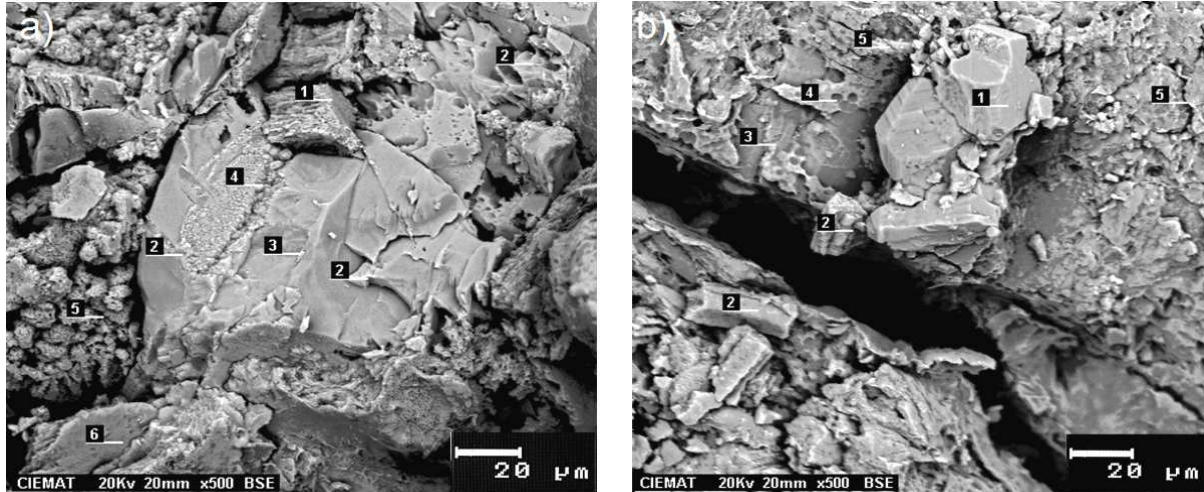


Figura 4.44. Imágenes MEB en electrones retrodispersados en las que se observa: **a)** fragmento de vidrio volcánico (1, 2 y 6) disuelto y parcialmente alterado, sobre el que se depositan cristales de feldespato-K neoformados (3 y 4) y agregados esféricos de esmectita (5) (muestra S4M4). **b)** Aspecto general de la muestra S2M10 en el que se observa un fragmento de vidrio volcánico parcialmente disuelto (3) sobre el que se deposita un agregado de cristales de calcita subidiomorfos (1) y cristales de probable clinoptilolita (2).

Entre las zeolitas identificadas mediante por MEB+EDX destacan también la mordenita y la clinoptilolita-heulandita en distintas proporciones, predominando una u otra según la muestra. La mordenita tiene una morfología en fibras finas, de  $<0.5 \mu\text{m}$  de diámetro, que forman normalmente agregados fibroso y fibroso-radiados. Estos agregados, en estrecha asociación con la esmectita, cubren la superficie del vidrio volcánico (Figura 4.45a) y rellenan cavidades de la roca (Figuras 4.45b y c). Estas relaciones texturales sugieren que dicha zeolita se ha formado por la alteración del vidrio volcánico (Figura 4.45d), al igual que se sugirió para las muestras cercanas al domo. La clinoptilolita se ha identificado por su morfología y composición química. Se presenta en cristales tabulares aislados de  $<50 \mu\text{m}$  de longitud (ver Figura 4.44b).

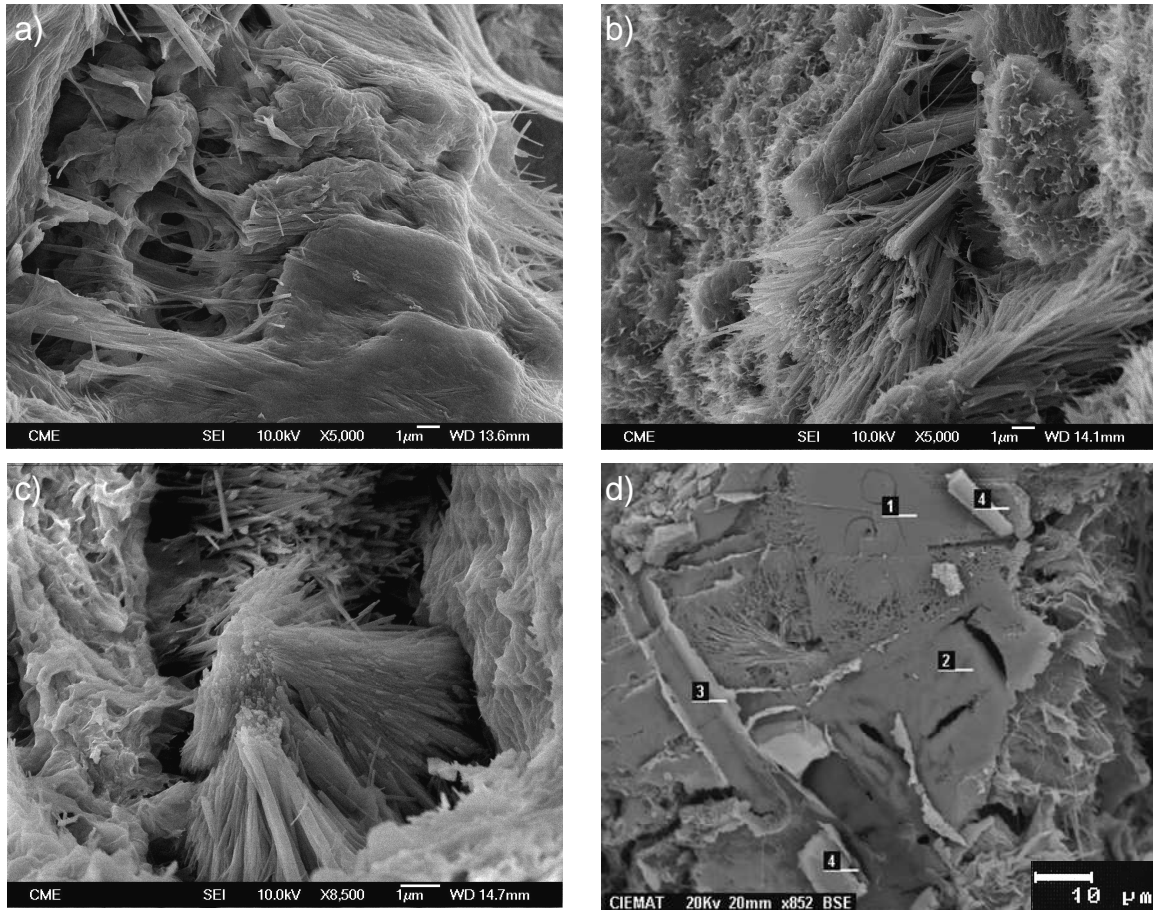


Figura 4.45. **a)** Imagen MEB-FEG en electrones retrodispersados mostrando fibras de mordenita reemplazando al vidrio volcánico (muestra S3M10). **b)** Imagen MEB-FEG en la que se observa un agregado fibroso-radiado de mordenita y esmectita, ambas estrechamente relacionadas entre sí (muestra S3M10). **c)** Imagen MEB-FEG mostrando una mordenita fibroso-radiada, relleno una cavidad (muestra S3M10). **d)** Imagen MEB en la que se observa la formación de mordenita por la alteración de vidrio volcánico (1 y 2); biotita (3); ilmenita (4) (muestra S3M11).

Los datos obtenidos del estudio mineralógico y textural de las muestras de la formación Tobas Blancas procedentes de los sondeos, ponen de manifiesto diferencias entre las muestras cercanas y lejanas al domo. Así, las muestras lejanas están constituidas principalmente por esmectitas-Al dioctaédricas. Sin embargo, las muestras cercanas lo están por una mezcla de esmectitas-Al dioctaédricas y esmectitas ricas en Fe y Mg con una morfología en grandes láminas, que probablemente correspondan a términos trioctaédricos. Además, en las muestras cercanas al domo, la mordenita es la zeolita predominante; mientras que la mordenita y la clinoptilolita se presentan en contenidos similares en las muestras lejanas.

**b) Muestras de la formación Mass Flow**

Los minerales principales identificados mediante MEB+EDX y FEG en las muestras de la formación *Mass Flow* procedentes de los **sondeos alejados del domo** son: esmectita, feldespatos, zeolitas, calcita, hornblenda, ilmenita y apatito.

La esmectita presenta una morfología similar a la de las muestras de la formación Tobas Blancas, en láminas alabeadas irregulares, con los bordes terminados en punta (Figura 4.46 a). Ocasionalmente forman agregados esféricos (Figura 4.46b). Las observaciones mediante MEB y FEG sugieren que se ha formado a partir de la alteración del vidrio volcánico, de manera que recubre la superficie del vidrio volcánico y forma láminas bien desarrolladas (Figura 4.46c). La esmectita se origina también por la alteración de las plagioclasas, llegando a reemplazar totalmente al cristal (Figura 4.46d).

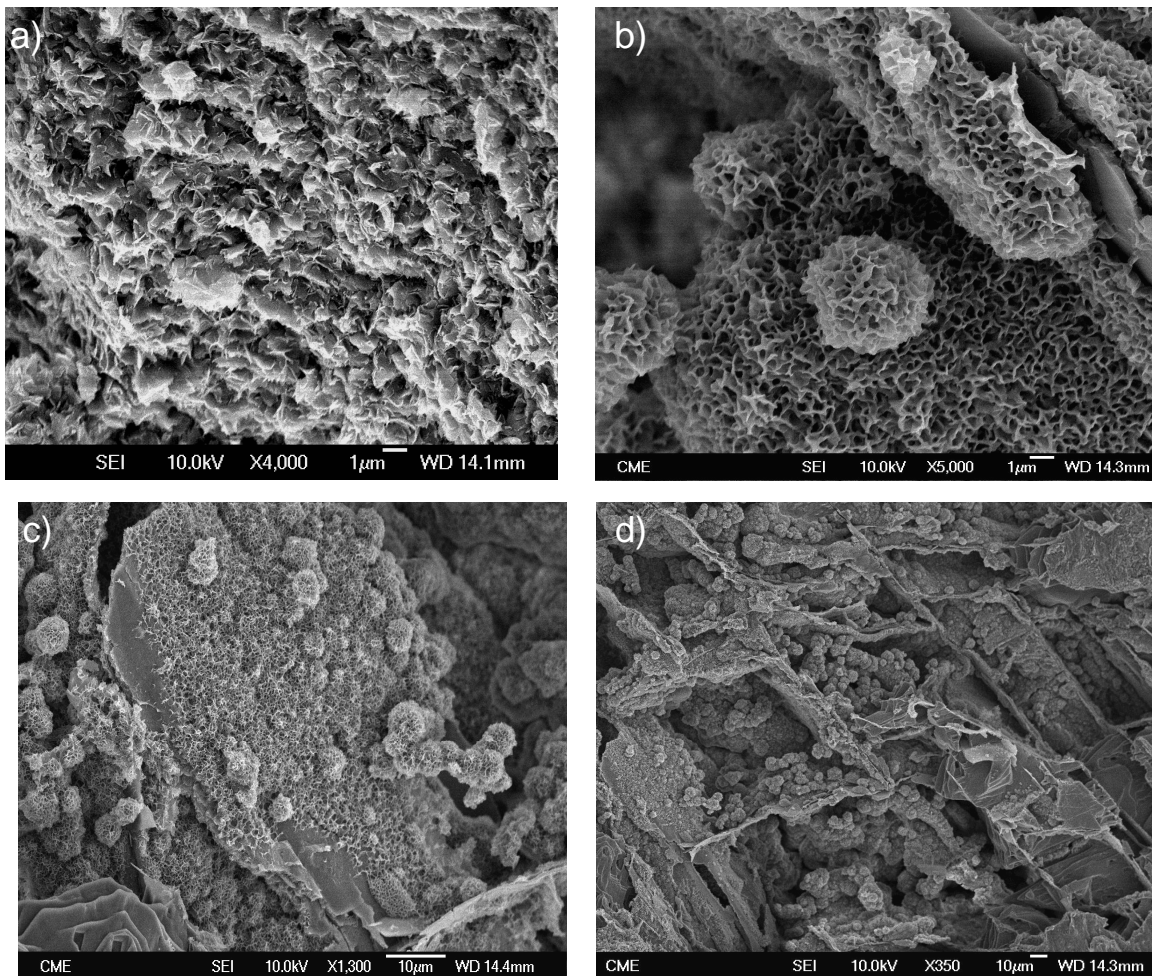


Figura 4.46. Imágenes de MEB-FEG en electrones retrodispersados de la muestra S1M6 mostrando: **a)** el aspecto de la esmectita. **b)** Detalle de la esmectita formando agregados esféricos. **c)** Vidrio volcánico alterándose a esmectita y formando agregados esféricos. **d)** Plagioclasa alterándose a esmectita y reemplazando al cristal.

El análisis químico semicuantitativo obtenido por MEB+EDX de la esmectita muestra contenidos en Fe y Mg mayores que los de la esmectita de las muestras de las tobas blancas (Figura 4.47c).

Además, en todas las muestras de la formación *Mass Flow* se ha identificado un filosilicato con morfología en grandes láminas, con tamaños comprendidos entre 15 y 20  $\mu\text{m}$ , y contenidos muy altos en Fe y Mg (Figuras 4.47 y 4.48). Atendiendo a estas características, este filosilicato podría corresponderse bien con un interestratificado clorita/esmectita, del tipo corrensite, como se ha detectado por DRX en las muestras del sondeo S1, o a una esmectita trioctaédrica rica en Fe (Newman, 1987), como se ha detectado por DRX en las muestras de los demás sondeos (S2, S3, S4 y S5). Esta morfología en grandes láminas ha sido descrita por Leoni *et al.* (2010) para la corrensite, y por April y Keller (1992) para la saponita rica en Fe.

Las relaciones texturales entre la esmectita dioctaédrica rica en Fe y Mg, mayoritaria en las muestras, y la probable esmectita trioctaédrica rica en Fe y Mg sugieren que el segundo filosilicato procedería de la transformación del primero, lo que parece confirmarse por los análisis químicos obtenidos en una muestra del sondeo S3 (Figura 4.47). De hecho, en esta Figura se observa la variación química desde una esmectita rica en Fe y Mg (punto 2) a otra con contenidos más altos en Fe y Mg, y menores en Si y Al (punto 1). Un hecho semejante se ha detectado en las muestras del sondeo S1 (Figuras 4.48 y 4.49), en la que se observa la transformación de una esmectita rica en Fe y Mg a un mineral del tipo corrensite (Pelayo, 2008; Pelayo *et al.*, 2011).



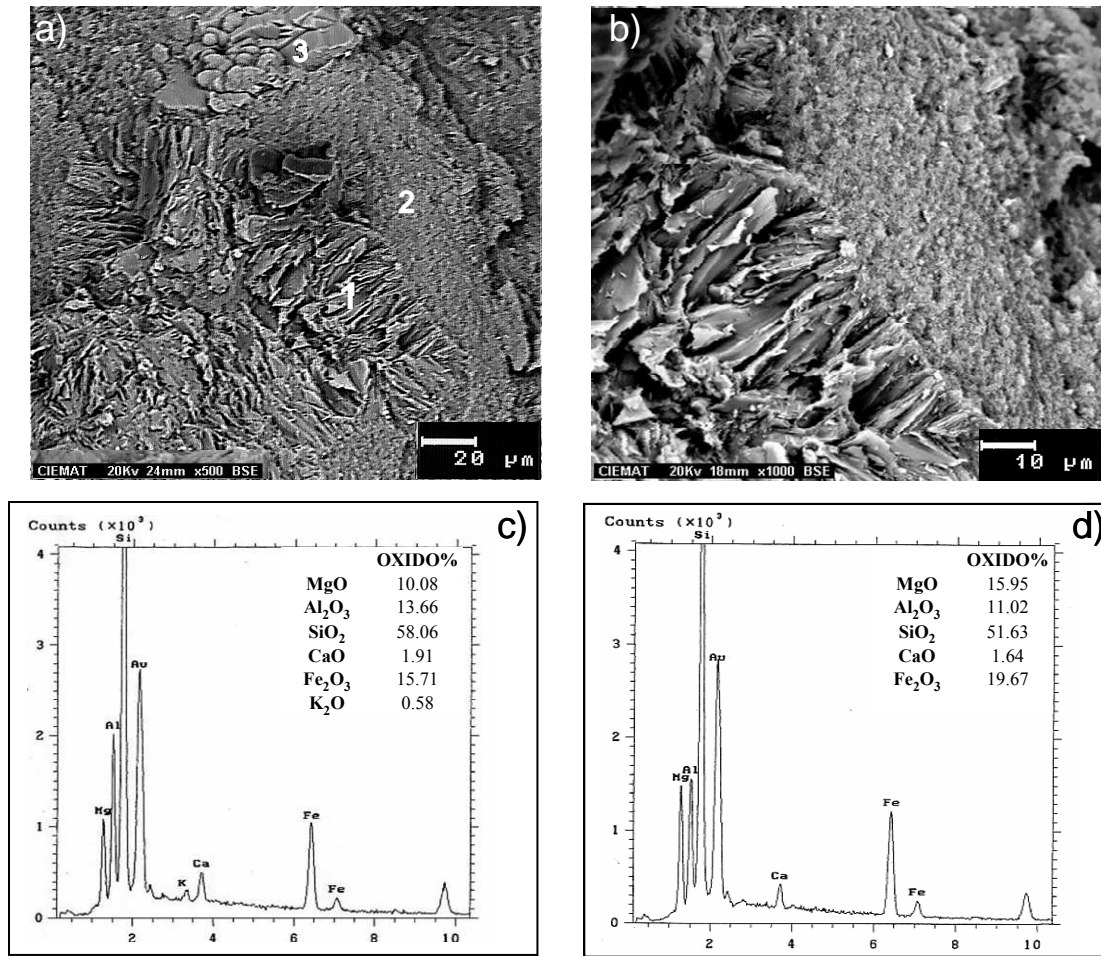


Figura 4.47. Imágenes de MEB en electrones retrodispersados mostrando: **a)** aspecto general de la muestra S3M2, en el que se observa la relación entre la esmectita dioctaédrica rica en Fe y Mg (2) con la probable esmectita trioctaédrica rica Fe (1). En la parte superior de la imagen se aprecia un agregado de cristales de feldespato-K rellenando un poro y asociado con la esmectita (3). **b)** Detalle de la imagen anterior en el que se aprecia la transición entre la esmectita dioctaédrica rica en Fe y Mg y la probable esmectita trioctaédrica rica Fe (punto 1). **c)** Espectro EDX de la esmectita dioctaédrica rica en Fe y Mg (punto 2 de la imagen a). **d)** Espectro EDX de la probable esmectita trioctaédrica rica Fe (punto 1 de la imagen a).

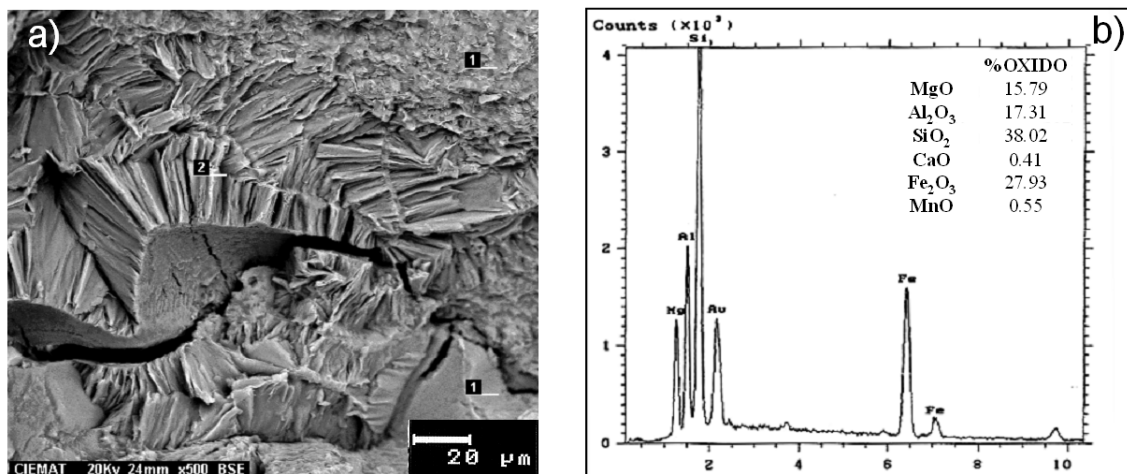


Figura 4.48. **a)** Imagen de MEB en electrones retrodispersados mostrando la relación textural entre la esmectita rica en Fe y Mg y la probable corrensite (muestra S1M6). **b)** Espectro EDX correspondientes a la corrensite del punto 2.

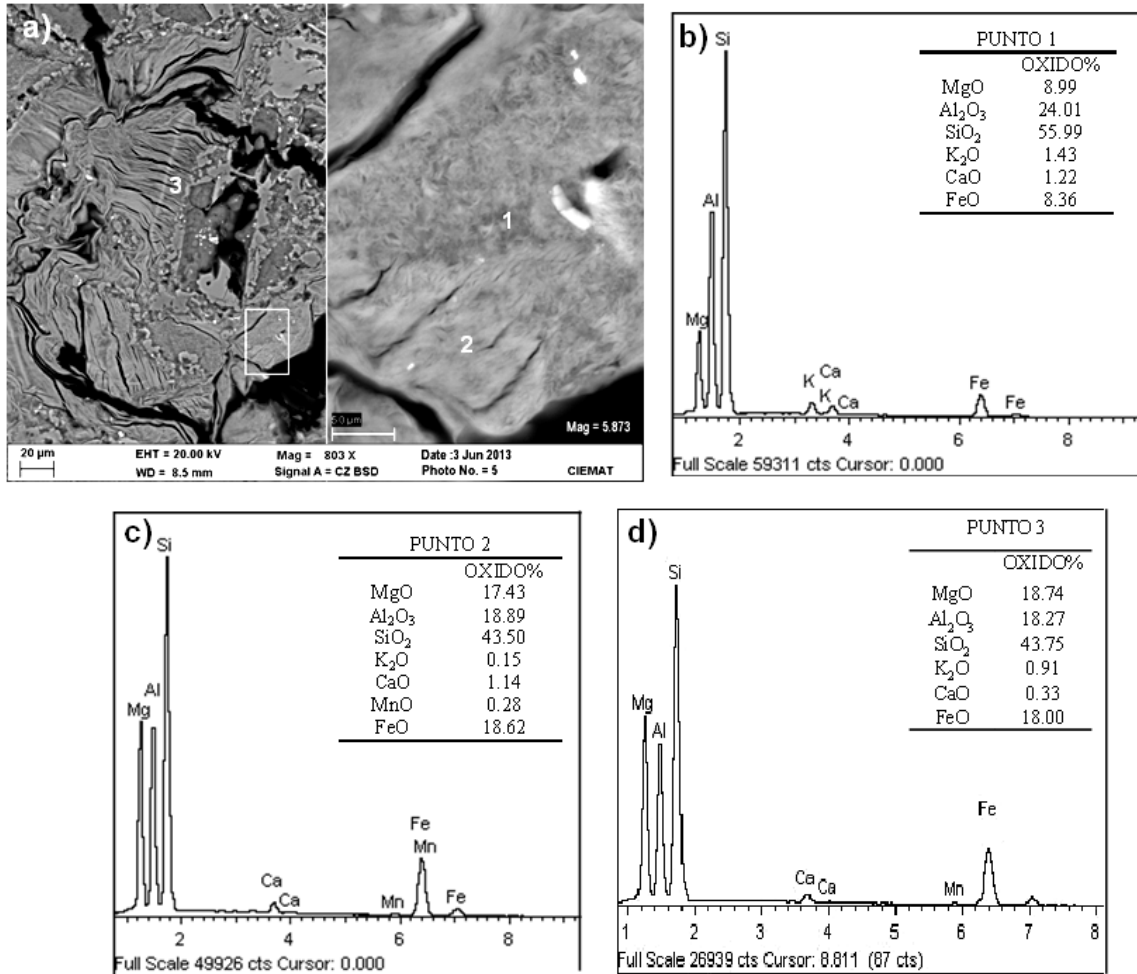


Figura 4.49. **a)** Imagen MEB en electrones retrodispersados de la probable corrensite, mostrando sus típicas características texturales y un detalle de la relación textural entre la esmedite rica en Fe y Mg y la probable corrensite (lámina delgada muestra S1M4). **b)** Espectro EDX correspondiente a la esmedite rica en Fe y Mg (punto 1). **c)** y **d)** Espectros EDX correspondientes a la probable corrensite (puntos 2 y 3, respectivamente).

Al igual que en las muestras de la formación Tobas Blancas, en éstas se han detectado también minerales del grupo de las zeolitas en cantidades significativas, fundamentalmente mordenita. Este mineral se presenta bajo dos morfologías diferentes: a) en agregados fibroso-radiados, con fibras de diámetro  $<0.5 \mu\text{m}$  (Figura 4.50 a); y b) en prismas aciculares, con una longitud comprendida entre 5 y  $30 \mu\text{m}$  (Figura 4.50b).

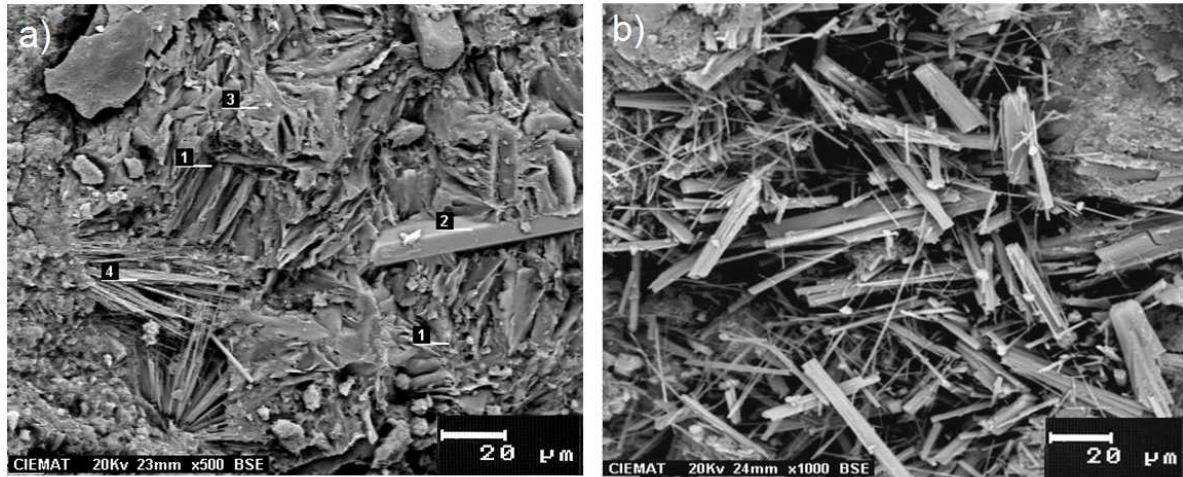


Figura 4.50. Imágenes MEB en electrones retrodispersados en las que se observa: **a)** el aspecto general de la muestra S1M4, constituida principalmente por esmectita (3) y probable corrensite (1). Además se observan cristales idiomorfos de apatito (2) y mordenita (4), con morfología fibroso-radiada. **b)** Mordenita con morfología prismática acicular relleno de un hueco de la muestra.

En estas muestras se han observado también las dos generaciones de feldespato-K, heredado y neoformado (ver Figura 4.47 a) y plagioclasa, parcialmente disuelta y alterada a minerales de la arcilla (ver Figura 4.46d). Como minerales heredados también se han identificado apatito (ver Figura 4.50 a), hornblenda e ilmenita.

#### 4.1.2.4. Caracterización mediante MET de preparaciones orientadas

Al objeto de completar la caracterización textural de los minerales de la arcilla, se han estudiado preparaciones orientadas mediante MET, utilizando muestras embutidas en resina y cortadas con ultramicrotomo. Esta caracterización se ha realizado sobre la muestra SE3M12 procedente de la formación Tobas Blancas cercana al domo. La muestra se impregnó con una resina *epoxy* para evitar el colapso de las láminas de la esmectita inducido por la deshidratación que experimentan las muestras en el MET. De esta manera se preservó la textura original de las esmectitas, pudiéndose medir directamente el espaciado interlamilar. Además, este método permite detectar el hinchamiento de dichos minerales debido a la intrusión de la resina entre sus láminas (Tessier y Pedro, 1987; Vicente *et al.*, 1997). Con objeto de minimizar errores, los valores de los espaciados interlaminares se obtuvieron midiendo el espesor de un grupo de láminas y dividiéndose esta medida por el número de láminas constitutivas del grupo. En la Figura 4.51 se representa una imagen general de la muestra, en la que se indican las partículas de esmectitas.



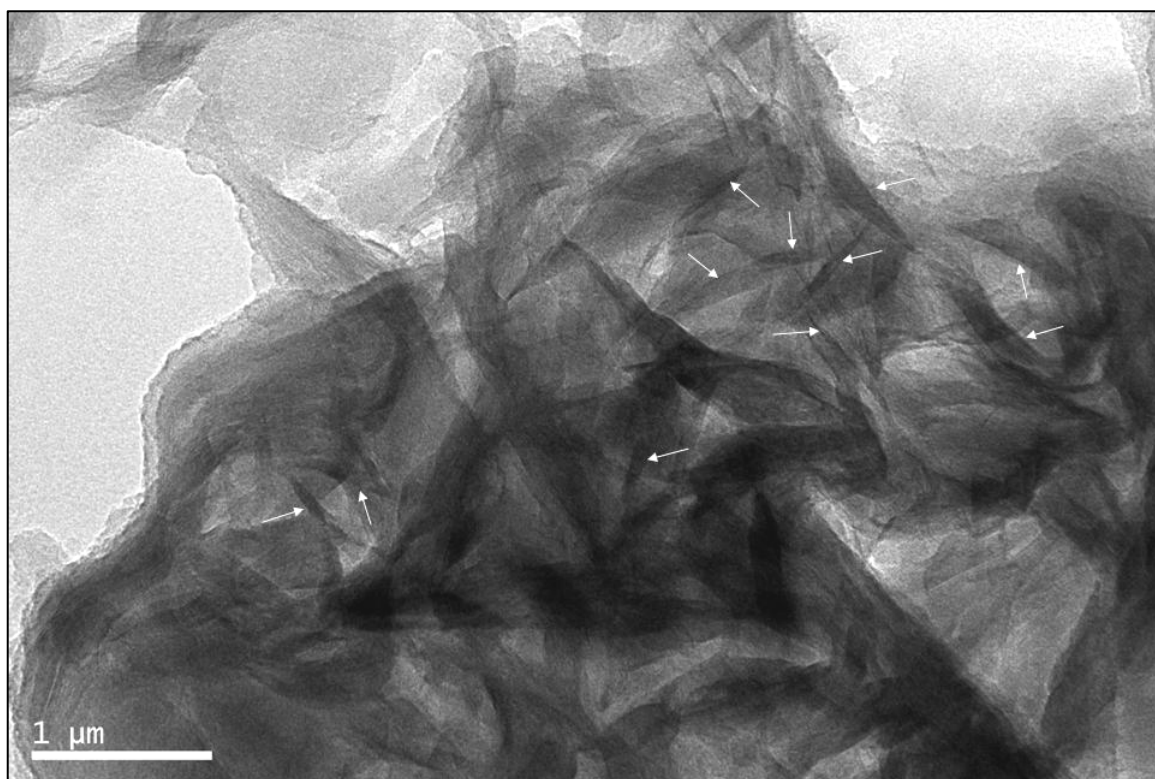


Figura 4.51. Imagen MET de una sección orientada de la muestra SE3M12 en la que se observa la morfología de las partículas de esmectita (señaladas con flechas blancas), en láminas curvadas y alabeadas, sin orientación preferente.

Al observar una imagen general de la muestra se aprecia una textura propia de las esmectitas, constituida por agregados de láminas curvadas y alabeadas sin orientación preferente (ver Figura 4.51). La longitud de las partículas varía aproximadamente entre 0.2 y 1  $\mu\text{m}$ . En detalle, las partículas de arcilla están formadas por agregados constituidos por 4 a 8 láminas, con un espaciado interlaminar variable entre 13.4 y 14.5  $\text{\AA}$ . El espesor de los agregados varía entre 8 y 15 nm. Estos agregados tienden a unirse para formar partículas mayores, de un espesor aproximado de 40 nm (Figura 4.52).

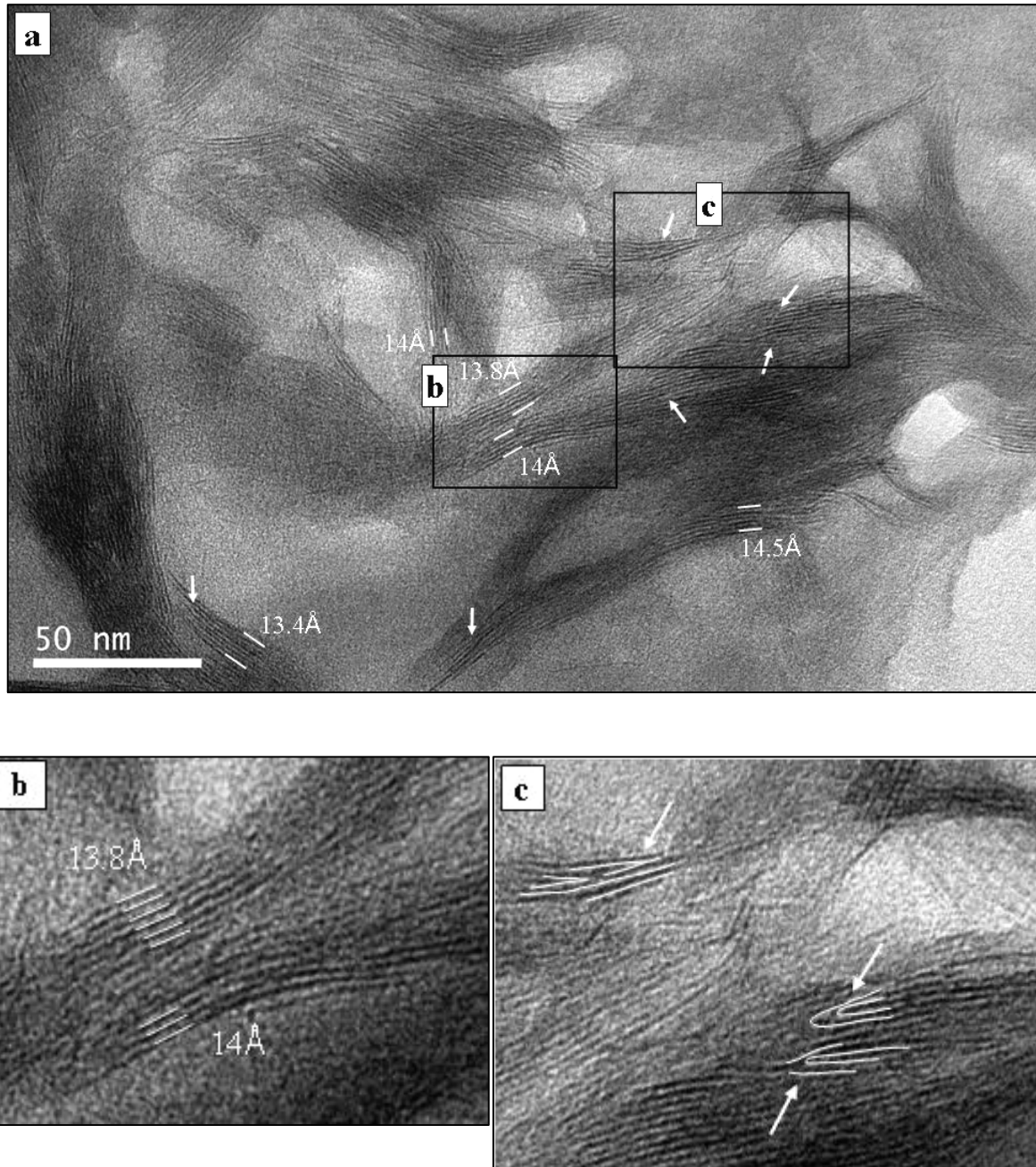


Figura 4.52. Imágenes MET de una sección orientada de la muestra SE3M12 en las que se observa: **a)** las partículas de esmectita compuestas por agregados de 4 a 8 láminas, y en los que se distingue el espaciado interlaminar y numerosas dislocaciones, estas últimas señaladas con flechas blancas. **b)** Detalle de la imagen anterior en el que se muestran los paquetes de láminas con la medida de los espaciados. **c)** Detalle en el que se observan las dislocaciones de borde y los agregados laminares curvados.

Además, las partículas están compuestas por láminas anastomosadas e imperfectas, con abundantes defectos cristalinos, como son las dislocaciones de borde y, ocasionalmente, láminas truncadas en el borde del cristal. Por ello se puede decir que la principal característica textural de estos filosilicatos es su irregularidad (ver Figura 4.52 y Figura 4.53). Dichas dislocaciones se pueden considerar como defectos relacionados con zonas de crecimiento o de transformaciones de estas partículas. Ocasionalmente, las láminas se disponen en agregados

curvados, a veces en disposición concéntrica y con terminaciones a modo de puntas de pincel (Figura 4.54), tal y como ha sido descrito por García-Romero *et al.* (2005). Según estos autores, estas terminaciones en punta, con abundantes dislocaciones, son las zonas por las que las esmectitas crecen. En consecuencia, dichas morfologías corroboran el origen neoformado de estas esmectitas (De Santiago *et al.*, 2000).

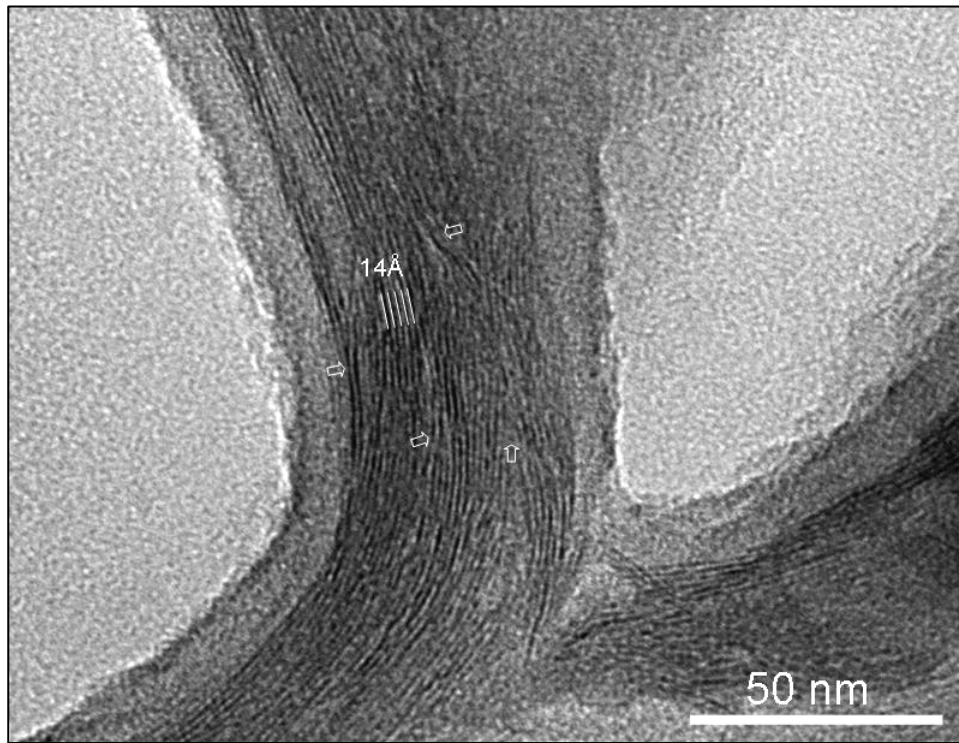


Figura 4.53. Imagen MET de una partícula de esmectita mostrando numerosas dislocaciones, con láminas anastomosadas y truncadas en el borde del cristal, que están indicadas por flechas. Presenta un espesor aproximado de 40 nm y un espaciado laminar de 14 Å (muestra SE3M12).

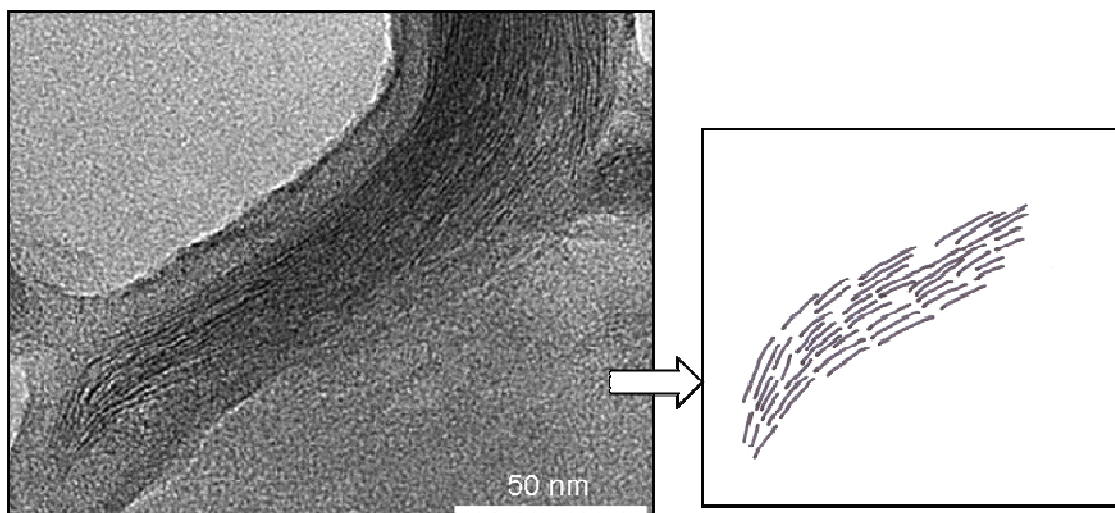


Figura 4.54. **a)** Imagen de MET de una partícula de esmectita mostrando la morfología típica en láminas discontinuas y onduladas con orientación variable, terminando en punta de pincel. **b)** Esquema mostrando el crecimiento de las láminas (muestra SE3M12).

#### 4. 1. 3. Resumen y conclusiones preliminares

- Las muestras lejanas al domo de la formación de Biocalcarenitas están compuestas esencialmente por fragmentos de calcita bioclástica y una segunda generación de calcita recrystalizada en grandes placas, sin o con bajos contenidos en Mn, la cual es producto de la diagénesis de la primera generación. Además, como minerales minoritarios destacan la esmectita, cristobalita y clinoptilolita. Sin embargo, las muestras cercanas al domo de esta formación se caracterizan, además de por los minerales anteriormente citados, por la presencia de calcita recrystalizada en grandes placas con mayor o menor contenido en Mg, Mn y Fe, dolomita rica Fe y pirita incluida en las placas de calcita. Generalmente esta pirita se encuentra total o parcialmente oxidada. Desde el punto de vista textural, las muestras de las biocalcarenitas lejanas conservan prácticamente su textura detrítica original, mientras que en las cercanas la recrystalización es total. Además, hay que destacar que los cristales de zeolitas, del tipo clinoptilolita, suelen estar incluidos en las grandes placas de calcita. Estas características se observan también en las muestras de la formación Mixta.
- Las muestras de la formación Tobas Blancas, tanto lejanas, como cercanas al domo, están constituidas fundamentalmente por esmectitas, plagioclasas, cuarzo, calcita, cristobalita, clinoptilolita, mordenita, feldespato-K y anfíboles. De estos minerales, las plagioclasas, el cuarzo y los anfíboles se consideran minerales heredados del material piroclástico original. Además existen dos generaciones claras de feldespato-K, uno heredado de mayor tamaño, y otro neoformado, en agregados de cristales idiomorfos de menor tamaño. Respecto a los minerales neoformados, la cristobalita, mordenita y clinoptilolita, todos ellos asociados con la esmectita, son minerales muy frecuentes y la calcita rellena poros de las muestras. Sin embargo, las muestras lejanas se diferencian de las cercanas al domo en el contenido en filosilicatos. Así, las muestras lejanas al domo corresponden a esmectitas dioctaédricas y menores cantidades de ilita; mientras que las muestras cercanas son una mezcla de esmectitas di y trioctaédricas. Además, mediante MEB se ha observado que todas ellas presentan una esmectita con láminas de gran tamaño y con altos contenidos en Fe y Mg. Las relaciones texturales entre los dos tipos de esmectitas sugiere que la esmectita rica en Fe y Mg generalmente procede de la esmectita-Al dioctaédrica, a través de pasos intermedios;

es decir, a través de esmectitas cada vez más ricas en Fe y Mg y más pobres en Si y Al. Además, en las muestras cercanas al domo, la mordenita es la zeolita predominante; mientras que la mordenita y la clinoptilolita se presentan en contenidos similares en las muestras lejanas.

- Aunque la Formación *Mass Flow* ha sido estudiada solamente en las zonas alejadas al domo, conviene recoger también aquí sus características mineralógicas más sobresalientes. Así, las muestras estudiadas tienen menores contenidos en filosilicatos y, por lo tanto, mayores en minerales heredados que las muestras de las Tobas Blancas. Los filosilicatos de estas muestras están constituidos fundamentalmente por esmectitas dioctaédricas y trioctaédricas ricas en Fe y Mg, así como por un interestratificado esmectita/clorita, del tipo corrensita, en forma de grandes láminas, este último solamente en las muestras del sondeo S1, que es el más cercano al domo. Además, la estrecha relación textural entre todas estas esmectitas sugiere que la corrensita procede de la esmectita dioctaédrica rica en Fe y Mg, a través de pasos intermedios.
- Por lo tanto, el estudio de las muestras por DRX y MEB+EDX pone de manifiesto diferencias texturales y mineralógicas entre las muestras cercanas y lejanas al domo, tanto de las de la formación Tobas Blancas, como de las formaciones Mixta y Biocalcarenitas. Estas diferencias sugieren un proceso de alteración posterior a la formación de la esmectitas-Al y las biocalcarenitas, producido por el aporte de soluciones ricas en Fe, Mg y Mn al medio, que daría lugar a las transformaciones texturales y mineralógicas observadas en la formación Tobas Blancas y en el nivel de Biocalcarenitas.
- Además, conviene resaltar que la asociación de minerales neoformados en las muestras de las Tobas Blancas cercanas al domo, constituida por: esmectita rica en Fe y Mg + zeolitas + cristobalita + feldespato-K, es similar a la obtenida experimentalmente a 300° C, a partir de montmorillonita y Fe metálico; experimentos que se han realizado para estudiar la estabilidad de la barrera de arcilla de un AGP de RRAA (Guillaume *et al.*, 2003).

- Por último, el estudio de las muestras de las Tobas Blancas cercanas, a partir de preparaciones orientadas mediante MET, indica que las partículas de esmectita presentan abundantes defectos cristalinos, como dislocaciones de borde y láminas truncadas, que estarían relacionados con zonas de crecimiento o de transformaciones de estas partículas; así como terminaciones en punta de pincel, lo que corrobora, en principio, el origen neoformado de estas esmectitas.

## 4.2. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y CRISTALOQUÍMICA

En este apartado se expone el estudio químico y cristalquímico de las muestras. Se ha realizado, por un lado, el análisis geoquímico elemental de la muestra total, de la fracción  $<2\ \mu\text{m}$  y de la fracción carbonatada y, por otro, la caracterización química y cristalquímica de las esmectitas de muestras seleccionadas de las formaciones Tobas Blancas y *Mass Flow*, así como de la corrensita de la formación *Mass Flow*.

Los objetivos fundamentales de este estudio son: i) detectar posibles diferencias en la composición química de las muestras lejanas y cercanas que estuviesen relacionadas con la intrusión del domo volcánico; ii) conocer más detalladamente los minerales de la arcilla, calculando sus respectivas fórmulas estructurales; y iii) detectar y estudiar posibles transformaciones cristalquímicas de estos minerales de la arcilla.

Los resultados, al igual que se ha hecho para el estudio mineralógico, se han dividido en dos grupos. En el primero, se describen las muestras procedentes de los perfiles superficiales; y en el segundo, las muestras procedentes de testigos de sondeos.

### 4.2.1. Muestras procedentes de los Perfiles Superficiales

De estos perfiles se han estudiado muestras procedentes de las formaciones Tobas Blancas, Mixta y biocalcarenitas, de zonas alejadas y cercanas al domo. Se ha realizado el análisis geoquímico elemental de todas las muestras, elementos mayores, menores y trazas, en la muestra total; de la fracción  $<2\ \mu\text{m}$  de las Tobas Blancas y de la fracción carbonatada de las muestras de las formaciones Mixta y de las Biocalcarenitas. Además, se ha llevado a cabo la caracterización química y cristalquímica detallada de las esmectitas de las Tobas Blancas, con el fin determinar posibles diferencias entre las procedentes de muestras alejadas y las cercanas al domo.

#### **4.2.1.1. Análisis geoquímico elemental**

##### ***i) Muestra total***

El contenido en elementos mayores y traza de las muestras de las formaciones Tobas Blancas, Mixta y Biocalcarenitas se recoge en las Tablas 4.6 y 4.7, respectivamente. Los datos obtenidos para las muestras de las Tobas Blancas indican que no existen grandes diferencias en la composición química entre las muestras cercanas y lejanas al domo, excepto en lo que refiere al contenido en MnO, que es mayor en las dos muestras cercanas MTO-1 y MTO-18. Las diferencias existentes entre los contenidos en CO<sub>2</sub> y CaO son debidas al porcentaje en carbonatos en las muestras. Igualmente, en las muestras de la formaciones Mixta y Biocalcarenitas existen pocas diferencias entre las cercanas y lejanas al domo, excepto en el contenido en MgO que, en general, es mayor en las muestras cercanas y está, en parte, asociado a la dolomita. Además, las muestras cercanas al domo, MTO-2, MTO-3 y MTO-20, están también enriquecidas en MnO con respecto a las demás muestras.

Los elementos traza tampoco indican la existencia de grandes diferencias entre las muestras cercanas y lejanas. Solamente hay que destacar que las muestras cercanas MTO-1 y MTO-18, que presentan un contenido mayor en MnO, están enriquecidas en As, además, la muestra MTO-1 está también enriquecida en Ba.

##### ***ii) Fracción <2µm de las muestras de la formación Tobas Blancas***

Los contenidos en elementos mayores y traza de la fracción <2 µm de las muestras de la formación Tobas Blancas se recoge en la Tabla 4.8. Considerando los resultados mineralógicos y químicos, se pone de manifiesto lo siguiente: i) las muestras próximas al domo son más ricas en Fe y Ti que las lejanas, para un contenido similar en esmectita; ii) algunas muestras cercanas (MTO-4, MTO-7, MTO-18) son más ricas en Mg que las lejanas; y iii) solamente dos muestras próximas (MTO-1 y MTO-18) están enriquecidas en Mn con respecto a las lejanas. El mayor porcentaje en CaO y CO<sub>2</sub> que tiene la muestra MTO-18 está relacionado con el contenido en calcita y dolomita (11 %). Dado que el principal mineral en estas muestras es la esmectita, se puede decir que las esmectitas de las muestras cercanas están enriquecidas en Fe y Mg, respecto a las lejanas. Sin embargo, entre los elementos traza no se observan diferencias significativas entre ambos grupos de muestras.



Tabla 4.6. Contenido en elementos mayores (%) de las muestras de las formaciones Tobas Blancas, Mixta y Biocalcarenitas (muestra total).

Muestras	Litología	Local.	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> L	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> L	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> L	MgO	MnO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sup>T</sup>	CO <sub>2</sub> total
<b>MTO-1</b>	T. B.	cercana	59.97	0.50	11.63	0.27	5.64	0.14	0.70	3.30	1.00	3.20	2.40	1.40	0.55	9.08	0.62
<b>MTO-2</b>	Mixta		ND	ND	6.30	ND	3.00	ND	ND	2.60	0.82	37.70	1.20	ND	0.21	ND	28.00
<b>MTO-3</b>	Biocalc.		ND	ND	9.60	ND	3.60	ND	ND	2.80	0.85	32.40	2.20	ND	0.36	ND	22.00
<b>MTO-4</b>	T. B.	cercana	39.61	0.38	11.85	0.25	4.42	0.30	0.45	4.40	0.07	17.40	1.30	1.90	0.47	6.39	11.73
<b>MTO-5</b>	Mixta		ND	ND	9.70	ND	3.40	ND	ND	2.60	0.20	36.70	1.30	ND	0.23	ND	23.00
<b>MTO-6</b>	Biocalc.		ND	ND	4.30	ND	2.30	ND	ND	1.30	0.24	45.60	0.30	ND	0.17	ND	33.00
<b>MTO-7</b>	T. B.	cercana	47.95	0.49	15.46	0.24	4.12	0.27	0.38	3.90	0.14	12.30	1.90	0.96	0.49	5.84	6.60
<b>MTO-8</b>	Biocalc.		ND	ND	10.50	ND	3.00	ND	ND	1.20	0.56	29.40	2.00	ND	0.52	ND	19.00
<b>MTO-9</b>	Biocalc.		ND	ND	12.2	ND	4.60	ND	ND	2.20	0.35	29.20	1.90	ND	0.65	ND	19.00
<b>MTO-10</b>	T. B.	lejana	50.40	0.84	17.42	0.28	5.11	0.24	0.52	4.00	0.04	8.60	2.20	1.10	0.69	6.80	3.34
<b>MTO-11a</b>	T. B.		ND	0.48	14.12	0.28	6.91	0.17	1.10	5.40	0.04	8.20	1.60	0.60	0.42	8.98	5.14
<b>MTO-11b</b>	Mixta		ND	ND	10.90	ND	3.20	ND	ND	1.50	0.42	24.60	2.20	ND	0.56	ND	17.00
<b>MTO-12</b>	Mixta		ND	ND	11.8	ND	3.20	ND	ND	1.40	0.33	22.80	2.00	ND	0.63	ND	14.00
<b>MTO-13</b>	Biocalc.		ND	ND	6.90	ND	3.30	ND	ND	0.93	0.62	32.10	1.20	ND	0.32	ND	24.00
<b>MTO-14</b>	T. B.	lejana	56.87	0.93	16.70	0.10	4.53	0.11	0.15	5.20	0.04	2.70	2.00	0.66	0.52	10.37	0.37
<b>MTO-15</b>	Mixta		ND	ND	8.80	ND	4.30	ND	ND	1.90	0.51	29.20	2.00	ND	0.59	ND	19.00
<b>MTO-16</b>	Biocalc.		ND	ND	10.4	ND	6.00	ND	ND	2.70	0.40	26.00	2.20	ND	0.62	ND	17.00
<b>MTO-17</b>	Biocalc.		ND	ND	11.5	ND	4.00	ND	ND	1.60	0.56	24.00	2.40	ND	0.49	ND	14.00
<b>MTO-18</b>	T. B.	cercana	34.48	0.36	10.91	0.29	3.66	0.25	0.46	4.80	0.25	20.30	1.70	0.99	0.41	5.99	16.13
<b>MTO-19</b>	Mixta		ND	ND	7.00	ND	3.40	ND	ND	2.50	0.49	36.60	2.20	ND	0.26	ND	23.00
<b>MTO-20</b>	Biocalc.		ND	ND	1.50	ND	1.20	ND	ND	1.50	1.70	41.10	0.40	ND	0.06	ND	30.00

T.B.: Tobas Blancas; Biocalc.: Biocalcarenitas; Local.: Localización; SiO<sub>2</sub>L: SiO<sub>2</sub> lábil; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>L: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lábil; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>L: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lábil, ND: no determinado.

Tabla 4.7. Contenido en elementos trazas (ppm) de las muestras de las formaciones Tobas Blancas, Mixta y Biocalcarenitas (muestra total).

Muestras	Litología	Local.	As	Ba	Ce	Co	Cr	Cu	La	Ni	Sn	Sr	V	Y	Zn	Zr
<b>MTO-1</b>	T. B.	cercana	274	535	23	21	19	9.6	12	24	<10	208	166	<5	60	ND
<b>MTO-2</b>	Mixta		<25	200	<10	<5	13	9.3	19	12	<10	374	79	<5	12	19
<b>MTO-3</b>	Biocalc.		<25	286	<10	<5	17	13	21	18	<10	285	175	6.6	12	22
<b>MTO-4</b>	T. B.	cercana	<25	128	14	11	23	12	21	12	44	280	94	6.8	37	ND
<b>MTO-5</b>	Mixta		<25	80	<10	<5	20	14	18	7.7	<10	265	63	<5	16	22
<b>MTO-6</b>	Biocalc.		<25	71	<10	<5	12	12	17	5.5	<10	325	50	<5	7.4	13
<b>MTO-7</b>	T. B.	cercana	<25	108	21	17	14	14	22	21	44	268	91	10	46	ND
<b>MTO-8</b>	Biocalc.		<25	251	<10	<5	26	12	20	23	<10	422	121	6.5	6.2	33
<b>MTO-9</b>	Biocalc.		<25	133	<10	10	38	12	19	13	<10	374	131	<5	17	31
<b>MTO-10</b>	T. B.	lejana	<25	84	24	19	11	12	21	14	44	208	155	16	50	ND
<b>MTO-11a</b>	T. B.		<25	155	<10	18	<5	14	14	17	44	140	158	<5	90	ND
<b>MTO-11b</b>	Mixta		<25	150	<10	<5	25	22	22	26	<10	286	122	12	11	40
<b>MTO-12</b>	Mixta		<25	126	<10	6	13	11	21	15	<10	290	130	6.5	20	51
<b>MTO-13</b>	Biocalc.		<25	310	<10	<5	9.5	9.1	18	13	<10	312	66	<5	5.4	25
<b>MTO-14</b>	T. B.	lejana	<25	32	36	9.1	6	10	23	13	<10	178	93	10	54	ND
<b>MTO-15</b>	Mixta		<25	122	<10	6.3	6.6	9	23	13	<10	291	123	9.8	12	47
<b>MTO-16</b>	Biocalc.		<25	239	<10	10	6.4	8.4	20	11	<10	285	114	<5	17	39
<b>MTO-17</b>	Biocalc.		<25	192	<10	8.4	<5	7.4	20	5.1	<10	327	93	<5	10	41
<b>MTO-18</b>	T. B.	cercana	239	67	13	9.4	23	13	22	13	<10	225	69	7.4	24	ND
<b>MTO-19</b>	Mixta		<25	45	<10	<5	7.5	9.8	18	6.2	<10	266	49	<5	9.1	25
<b>MTO-20</b>	Biocalc.		<25	34	<10	<5	<5	11	22	19	<10	151	17	7.1	<5	<5

T.B.: Tobas Blancas; Biocalc.: Biocalcarenitas; Local.: Localización.

Tabla 4.8. Contenido en elementos mayores y traza de las muestras de la formación Tobas Blancas (fracción <2 µm).

Muestras	Cercanas				Lejanas		
	MTO-1	MTO-4	MTO-7	MTO-18	MTO-10	MTO-11 a	MTO-14
<b>Esmectita %</b>	94	95	97	76	95	98	89
<b>Óxidos %</b>							
<b>SiO<sub>2</sub></b>	54.27	48.96	51.95	38.11	50.84	57.59	60.11
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	10.90	12.70	11.30	10.20	14.70	13.30	12.90
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>L</b>	0.29	0.25	0.23	0.22	0.22	0.23	0.18
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	8.10	6.28	5.33	7.89	4.87	3.58	3.05
<b>FeO</b>	0.18	0.28	0.24	0.10	0.20	0.11	0.13
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>L</b>	0.79	0.56	0.27	0.37	0.36	0.65	0.16
<b>MgO</b>	5.50	8.00	7.00	7.10	6.60	5.80	5.70
<b>MnO</b>	0.50	0.03	0.03	0.15	0.03	0.03	0.03
<b>CaO</b>	0.94	2.00	2.70	7.90	1.80	1.60	0.80
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.44	0.24	0.20	0.75	0.50	0.57	1.30
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.67	0.58	0.37	0.58	0.80	0.54	0.41
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.26	0.16	0.27	0.31	0.18	0.15	0.21
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0.03	0.06	0.13	0.40	0.07	0.04	0.06
<b>H<sub>2</sub>O<sup>-</sup></b>	10.60	12.70	13.30	13.40	12.20	9.70	8.60
<b>H<sub>2</sub>O<sup>+</sup></b>	5.94	6.69	5.68	7.61	5.87	6.12	5.39
<b>CO<sub>2</sub>total</b>	1.32	0.99	1.58	5.87	1.39	0.77	0.95
<b>SO<sub>2</sub></b>	0.04	0.02	0.04	0.02	0.04	0.01	0.06
<b>SiO<sub>2</sub>L</b>	ND	0.40	0.51	0.49	0.58	0.56	0.76
<b>Elementos traza (ppm)</b>							
<b>As</b>	98	71	39	<25	38	38	51
<b>Ba</b>	229	51	28	30	52	115	11
<b>Ce</b>	15	<10	25	14	26	<10	33
<b>Co</b>	11	12	<5	11	18	6.8	11
<b>Cr</b>	36	37	31	46	21	<5	6.4
<b>Cu</b>	32	36	40	19	37	32	33
<b>La</b>	12	9.3	22	18	19	11	21
<b>Ni</b>	16	15	13	19	13	10	8
<b>Sr</b>	99	108	88	115	127	123	76
<b>V</b>	202	109	100	99	126	126	92
<b>Y</b>	<5	<5	7.9	<5	7.3	<5	9.2
<b>Zn</b>	110	128	126	72	137	81	71
<b>Zr</b>	119	63	157	ND	124	140	183
<b>Li</b>	150	180	290	200	240	230	230
<b>U</b>	2.3	1.5	1.6	2.4	2.3	2.5	2.8

SiO<sub>2</sub>L: SiO<sub>2</sub> lábil; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>L: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lábil; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>L: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lábil.

### iii) Fracción carbonatada de las muestras de las formaciones Mixta y de las Biocalcarenitas

Se ha analizado la composición química de la fracción carbonatada de las muestras de las formaciones Mixtas y Biocalcarenitas, extraída utilizando la solución de Morgan a pH=4.5 (Tablas 4.9 y 4.10). A partir de esos datos, se ha calculado el porcentaje teórico de los distintos carbonatos existentes en dichas muestras (Tablas 4.11 y 4.12), asumiendo que todo

el CO<sub>2</sub> está asociado con dichos minerales. Según este cálculo, se obtiene que la calcita es el principal carbonato en las muestras, mientras que la magnesita y la rodocrosita son componentes minoritarios, en ambos grupos de muestras. La siderita teórica solamente está presente en la muestra cercana MTO-20. Esta muestra también es la que presenta el mayor porcentaje en rodocrosita. Cuando se calcula la relación  $MgCO_3 + MnCO_3 + FeCO_3 / CaCO_3$  se observa que las muestras lejanas al domo presentan un valor para esta relación bastante constante; mientras que las cercanas tienen un valor más variable, pero siempre mayor que en las muestras del primer grupo. En consecuencia, asumiendo que la fracción carbonatada era originalmente calcita, derivada de la destrucción de los arrecifes, la presencia de carbonatos de Mg, Fe y Mn sugiere una sustitución metasomática del Ca de la calcita por dichos elementos ferromagnesianos, fundamentalmente en las proximidades del domo. Este proceso tuvo lugar después del depósito de las biocalcarenitas.

Tabla 4.9. Composición química de la fracción carbonatada de las muestras de la formación Mixta, extraída por tratamiento con la solución de Morgan.

Muestras	Cercanas				Lejanas	
	MTO-2	MTO-5	MTO-8	MTO-19	MTO-11b	MTO-15
<b>Óxidos (%)</b>						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0006	<0.0004	0.0074	0.0007	0.005	0.0021
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0.0002	0.01	<0.0002	0.01	<0.0002	<0.0002
MgO	1.30	0.77	0.30	0.56	0.35	0.39
MnO	0.43	0.17	0.42	0.38	0.32	0.37
CaO	31.50	30.60	23.80	29.50	19.40	23.30
Na <sub>2</sub> O	0.29	0.38	0.56	0.78	0.58	0.62
TiO <sub>2</sub>	0.0005	<0.0003	<0.0003	0.0005	<0.0003	0.0005
CO <sub>2</sub> (ATG)	28	23	19	23	17	19
<b>Elementos traza (ppm)</b>						
Ba	46	3.6	121	2.3	49	60
Co	<2	2.6	14	<2	4.2	<2
Cr	<2	<2	<2	<2	<2	<2
Cu	9.2	7.6	4.2	9.0	6.0	8.5
Ni	3.2	2.5	14	<1.2	7.3	<1.2
Sr	348	301	310	272	188	225
V	<2	<2	3.7	<2	<2	<2
Zn	12.0	16.0	6.2	9.1	11.0	12.0

CO<sub>2</sub> (ATG): Medido mediante Análisis Térmico Gravimétrico

Tabla 4.10. Composición química de la fracción carbonatada de las muestras de la formación de Biocalcarenitas obtenida con la solución Morgan.

Muestras	Cercanas				Lejanas			
	MTO-3	MTO-6	MTO-9	MTO-20	MTO-12	MTO-13	MTO-16	MTO-17
<b>Óxidos (%)</b>								
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.0025	0.0014	0.0065	0.0052	0.0065	0.0025	0.0045	0.0033
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<0.0002	<0.0002	<0.0002	0.14	0.0003	0.0014	<0.0002	<0.0002
<b>MgO</b>	2.1	0.57	0.4	0.83	0.26	0.2	0.38	0.33
<b>MnO</b>	0.07	0.17	0.27	1.4	0.26	0.9	0.26	0.31
<b>CaO</b>	22.3	35.8	23	35.0	17.8	28	20.5	17.2
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.62	0.06	0.39	0.06	0.34	0.29	0.41	0.50
<b>TiO<sub>2</sub></b>	<0.0003	0.0003	<0.0003	<0.0003	<0.0003	0.0004	<0.0003	<0.0003
<b>CO<sub>2</sub> (ATG)</b>	22	33	19	30	14	24	17	14
<b>Elementos traza (ppm)</b>								
<b>Ba</b>	56	5.2	44	18	14	142	129	83
<b>Co</b>	5.6	<2	20.0	12.0	3.9	<2	4.9	<2
<b>Cr</b>	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
<b>Cu</b>	7.6	10.0	6.5	9.3	6.3	9.1	6.1	7.6
<b>Ni</b>	6.1	<1.2	13.0	15.0	7.3	3.8	5.6	2.6
<b>Sr</b>	213	328	269	157	182	240	191	204
<b>V</b>	2.3	<2	4.8	3.5	<2	<2	<2	<2
<b>Zn</b>	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2

CO<sub>2</sub> (ATG): Medido mediante Análisis Térmico Gravimétrico

Tabla 4.11. Porcentaje teórico de carbonatos de las muestras de la formación Mixta.

Muestras	Cercanas				Lejanas	
	MTO-2	MTO-5	MTO-8	MTO-19	MTO-11B	MTO-15
<b>CaCO<sub>3</sub></b>	56.25	50.14	41.84	50.36	34.64	41.68
<b>MgCO<sub>3</sub></b>	2.72	1.61	0.63	1.17	0.73	0.82
<b>MnCO<sub>3</sub></b>	0.70	0.27	0.62	0.61	0.52	0.60
<b>FeCO<sub>3</sub></b>	0.00	Trazas	0.00	Trazas	0.00	0.00
<b>R CO<sub>3</sub></b>	0.0608	0.037	0.030	0.035	0.036	0.034

R CO<sub>3</sub>: MgCO<sub>3</sub>+MnCO<sub>3</sub>+FeCO<sub>3</sub>/CaCO<sub>3</sub>

Tabla 4.12. Porcentaje teórico de carbonatos de las muestras de la formación de Biocalcarenitas.

Muestras	Cercanas				Lejanas			
	MTO-3	MTO-6	MTO-9	MTO-20	MTO-12	MTO-13	MTO-16	MTO-17
<b>CaCO<sub>3</sub></b>	39.22	63.93	41.70	62.50	31.70	50.00	37.00	30.57
<b>MgCO<sub>3</sub></b>	4.39	1.19	0.84	1.74	0.54	0.42	0.79	0.69
<b>MnCO<sub>3</sub></b>	0.11	0.27	0.44	2.27	0.42	1.46	0.42	0.50
<b>FeCO<sub>3</sub></b>	0.00	0.00	0.00	0.20	Trazas	Trazas	0.00	0.00
<b>R CO<sub>3</sub></b>	0.115	0.023	0.030	0.067	0.030	0.037	0.032	0.038

R CO<sub>3</sub>: MgCO<sub>3</sub>+MnCO<sub>3</sub>+FeCO<sub>3</sub>/CaCO<sub>3</sub>

#### 4.2.1.2. Caracterización química y cristalquímica de las esmectitas de la formación

##### Tobas Blancas

La composición química de las esmectitas se ha obtenido mediante MET+EDX a partir de partículas individuales. Los datos de la composición química media y las fórmulas

estructurales de las esmectitas de las muestras lejanas y próximas al domo se recogen en las Tablas 4.13 y 4.14, respectivamente.

Tabla 4.13. Composición química media y fórmula estructural de las esmectitas de las muestras de la formación Tobas Blancas **lejanas al domo**.

Óxidos %	MTO-10 (n=9)				MTO-11 A (n=10)				MTO-14 (n=10)			
	Media	$\sigma$	Max	Min	Media	$\sigma$	Max	Min	Media	$\sigma$	Max	Min
SiO <sub>2</sub>	65.62	1.63	67.22	62.18	66.12	0.91	67.20	64.50	66.94	0.66	68.0	65.92
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.56	0.98	19.46	16.50	18.32	1.01	19.83	16.65	18.96	0.74	20.36	17.97
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.02	0.68	7.44	5.39	5.10	0.54	6.17	4.41	4.58	0.22	5.04	4.36
MgO	7.74	0.38	8.36	7.27	6.83	0.26	7.25	6.31	7.32	0.39	8.08	6.80
K <sub>2</sub> O	0.54	0.27	1.04	0.33	0.64	0.13	0.86	0.45	0.38	0.34	1.16	0.00
CaO	1.27	0.65	2.41	0.20	1.01	0.22	1.35	0.56	0.67	0.59	2.0	0.00
Na <sub>2</sub> O	0.28	0.54	0.21	0.00	1.98	0.49	2.50	1.11	1.16	0.86	2.34	0.00
<b>Fórmula estructural en base a O<sub>20</sub> (OH)<sub>4</sub></b>												
<b>Cationes Tetraédricos</b>												
Si	7.81	0.15	7.98	7.50	7.89	0.10	8.00	7.72	7.92	0.05	8.0	7.82
Al <sup>IV</sup>	0.19	0.15	0.50	0.02	0.11	0.10	0.28	0.00	0.08	0.05	0.18	0.00
<b>Cationes Octaédricos</b>												
Al <sup>VI</sup>	2.42	0.12	2.54	2.21	2.47	0.08	2.59	2.30	2.56	0.09	2.76	2.47
Fe <sup>3+</sup>	0.57	0.07	0.72	0.51	0.49	0.05	0.59	0.42	0.44	0.02	0.48	0.41
Mg	1.37	0.08	1.50	1.28	1.22	0.05	1.29	1.12	1.29	0.07	1.43	1.20
Σ	4.36	0.06	4.42	4.21	4.17	0.04	4.22	4.08	4.29	0.08	4.40	4.19
Carga	0.28	0.18	0.75	0.15	0.68	0.08	0.83	0.55	0.42	0.22	0.67	0.05
% Cat. Fe <sup>3+</sup>	13.16	1.49	16.29	11.75	11.74	1.25	14.22	10.29	10.14	0.49	11.03	9.32
<b>Cationes Interlaminares</b>												
Ca	0.16	0.08	0.31	0.05	0.13	0.03	0.17	0.07	0.08	0.07	0.25	0.00
Na	0.07	0.13	0.40	0.00	0.46	0.11	0.58	0.25	0.27	0.20	0.54	0.00
K	0.09	0.05	0.16	0.05	0.10	0.02	0.13	0.07	0.06	0.05	0.17	0.08
Carga	0.47	0.19	0.78	0.28	0.81	0.08	0.90	0.64	0.49	0.24	0.78	0.14
% C. T.	38.90	21.08	58.05	2.16	13.26	10.74	30.83	0.00	21.03	20.98	73.59	0.00

n: número de muestras; % Cat. Fe<sup>3+</sup>: % cationes de Fe en la capa octaédrica; % C. T.: % carga tetraédrica.

Tabla 4.14. Composición química media y fórmula estructural de las esmectitas de las muestras de la formación Tobas Blancas **cercanas al domo**.

Óxidos %	MTO-1 (n=9)				MTO-4 (n=11)				MTO-7 (n=10)				MTO-18 (n=9)			
	Media	$\sigma$	Max	Min	Media	$\sigma$	Max	Min	Media	$\sigma$	Max	Min	Media	$\sigma$	Max	Min
SiO <sub>2</sub>	65.23	0.87	66.11	63.69	62.06	2.14	66.36	59.68	64.54	2.14	66.50	60.65	63.73	1.17	65.45	61.48
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.64	1.70	19.41	14.31	16.37	2.65	19.20	9.80	16.12	1.41	18.72	14.89	15.45	1.18	17.78	14.02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.82	2.34	11.34	4.87	8.57	1.93	10.96	4.35	7.89	0.56	8.45	6.80	8.38	0.95	9.46	6.45
MgO	6.77	0.35	7.05	6.67	10.36	3.19	18.1	6.64	8.58	0.71	9.76	7.88	9.41	1.20	11.34	8.07
K <sub>2</sub> O	0.57	0.29	0.83	0.20	0.37	0.22	0.79	0.05	0.30	0.68	2.20	0.00	0.56	0.30	0.95	0.13
CaO	0.89	0.13	1.10	0.67	1.32	0.49	2.21	0.76	1.82	0.69	2.47	0.00	1.95	0.52	3.04	1.28
Na <sub>2</sub> O	1.07	0.29	1.51	0.67	1.02	0.65	1.64	0.00	0.61	0.77	1.82	0.00	0.51	0.50	1.48	0.00
Fórmula estructural en base a O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>																
Cationes Tetraédricos																
Si	7.88	0.08	7.97	7.76	7.53	0.22	7.88	7.25	7.76	0.21	7.94	7.38	7.71	0.10	7.84	7.52
Al <sup>IV</sup>	0.12	0.08	0.24	0.06	0.47	0.22	0.75	0.12	0.24	0.21	0.62	0.06	0.29	0.10	0.48	0.16
Cationes Octaédricos																
Al <sup>VI</sup>	2.10	0.20	2.57	1.86	1.87	0.36	2.57	1.11	2.05	0.08	2.14	1.95	1.91	0.21	2.23	1.64
Fe <sup>3+</sup>	0.94	0.22	1.32	0.47	0.82	0.19	1.07	0.39	0.76	0.06	0.83	0.66	0.82	0.10	0.93	0.62
Mg	1.22	0.06	1.28	1.07	1.87	0.58	3.28	1.21	1.54	0.13	1.76	1.41	1.70	0.22	2.04	1.45
Σ	4.26	0.04	4.33	4.22	4.57	0.25	5.1	4.24	4.35	0.08	4.46	4.20	4.42	0.11	4.63	4.28
Carga	0.44	0.10	0.56	0.29	0.22	0.19	0.53	0.00	0.48	0.16	0.87	0.33	0.42	0.15	0.61	0.15
% Cat. Fe <sup>3+</sup>	22.08	5.28	31.13	11.11	18.08	4.51	25.24	9.03	17.51	1.26	19.04	15.42	18.43	2.16	20.71	14.42
Cationes Interlaminares																
Ca	0.12	0.02	0.14	0.09	0.17	0.06	0.29	0.10	0.19	0.14	0.32	0.00	0.25	0.07	0.40	0.17
Na	0.25	0.07	0.36	0.15	0.24	0.15	0.39	0.00	0.19	0.16	0.42	0.00	0.12	0.12	0.35	0.00
K	0.09	0.04	0.13	0.03	0.06	0.03	0.12	0.01	0.09	0.16	0.43	0.00	0.09	0.05	0.15	0.02
Carga	0.57	0.12	0.66	0.37	0.64	0.22	1.02	0.25	0.73	0.25	1.13	0.46	0.71	0.17	0.93	0.44
% C. T.	21.37	11.80	40.39	9.25	69.53	28.28	100	22.77	30.09	17.94	60.92	10.74	42.42	14.84	68.91	22.27

n: número de muestras; % Cat. Fe<sup>3+</sup>: % cationes de Fe en la capa octaédrica; % C. T.: % carga tetraédrica.

**Las esmectitas de las muestras lejanas** presentan unos contenidos medios en SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> muy constantes, que varían aproximadamente entre 66 y 67 % y entre 18 y 19 %, respectivamente; y unos contenidos en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y MgO que varían entre 4 y 6% y entre 7 y 8 %, respectivamente. Sin embargo, **las esmectitas de las muestras próximas** tienen una composición química ligeramente más heterogénea, tanto entre las distintas muestras, como

entre las partículas de una misma muestra, tal y como indica el valor de las desviaciones típicas de los diferentes óxidos. Estas esmectitas presentan unos contenidos ligeramente menores en  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que varían entre 62 y 65 % y entre 15 y 16 %, respectivamente; y son más ricas en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y en  $\text{MgO}$ , con unos contenidos entre 8 y 10 % y entre 7 y 10 %, respectivamente. Tanto en las muestras lejanas como en las próximas al domo, el contenido en  $\text{MgO}$  de las esmectitas siempre es mayor que el del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , excepto en la muestra próxima MTO-1, en la que ocurre lo contrario.

En relación a la fórmula estructural, **las esmectitas de las muestras lejanas** presentan una carga octaédrica que varía entre 0.28 y 0.68 por celdilla unidad (p.c.u.), con un contenido en átomos de Fe entre 0.44 y 0.57 y en Mg entre 1.22 y 1.37. La suma de los cationes octaédricos varía entre 4.17 y 4.36. La carga tetraédrica varía entre 0.08 y 0.19 p.c.u. Estas esmectitas, en función de la distribución de la carga, se pueden definir, por lo tanto, como esmectitas dioctaédricas del tipo montmorillonita, ya que presentan un predominio de la carga octaédrica. Además, tienen un contenido en Fe en la capa octaédrica <15 %, por lo que no se pueden considerar como montmorillonitas ricas en Fe, según Brigatti (1983) y Wolters *et al.* (2009). Por todo ello, puede decirse que presentan una fórmula estructural similar a las de las esmectitas de otros yacimientos de bentonita de la región de Cabo de Gata (Reyes, 1977; Reyes *et al.*, 1987; Linares *et al.*, 1993; Delgado, 1993).

Por otro lado, **las esmectitas de las muestras próximas** al domo presentan una carga tetraédrica que varía entre 0.12 y 0.47 p.c.u. y una octaédrica entre 0.22 y 0.48 p.c.u., con un contenido en átomos de Fe entre 0.76 y 0.94 y en Mg entre 1.22 y 1.87. La suma de los cationes octaédricos varía desde 4.26 a 4.57 p.c.u., que es mayor que en las esmectitas de las muestra lejanas al domo. Además, todas ellas tienen un contenido en Fe en la capa octaédrica >15 %, por lo que se las consideran esmectitas ricas en Fe (Brigatti, 1983 y Wolters *et al.*, 2009). Por lo tanto, en función de la distribución de cargas y del contenido en Fe octaédrico, las esmectitas de las muestras próximas al domo se clasifican como montmorillonitas ricas en Fe, excepto las de la muestra MTO-4, que tienen un predominio de carga tetraédrica, por lo que corresponden a beidellitas ricas en Fe. Sin embargo, los datos obtenidos por DRX indican que esta muestra presenta esmectitas di y trioctaédricas. En este sentido, aunque la fórmula estructural media corresponde a la de una esmectita dioctaédrica, algunas partículas de esmectita presentan un contenido de cationes octaédricos de 5.1 p.c.u., que corresponderían a términos intermedios entre beidellita y saponita.



Tanto en las esmectitas lejanas como en las cercanas al domo, el principal catión octaédrico es el Al, seguido por el Mg y el  $\text{Fe}^{3+}$ . No obstante, el contenido de  $\text{Fe}^{3+}$  octaédrico en todas las esmectitas cercanas es mayor que en las esmectitas lejanas.

Por lo tanto, los datos obtenidos de la composición química y cristaloquímica de las esmectitas de las Tobas Blancas ponen de manifiesto diferencias entre las muestras cercanas y lejanas al domo. Por un lado, las esmectitas de las muestras lejanas presentan una composición química más homogénea y son más ricas en Si y Al. La fórmulas estructurales de todas las esmectitas corresponden a montmorillonitas-Al. Sin embargo, las esmectitas de las muestras cercanas presentan una composición química más heterogénea y son más ricas en Fe y Mg. La fórmula estructural se caracteriza por presentar un mayor número de cationes de Fe en la capa octaédrica, que es >15 %, y corresponden a montmorillonitas ricas en Fe, excepto la de la muestra MTO-4 que es una beidellita rica en Fe, tal y como se observa en la Tabla 4.15.

Tabla 4.15. Tipos de esmectita identificados en las muestras de la formación Tobas Blancas procedentes de los perfiles lejanos y cercanos al domo.

Localización	Muestra	% cat. $\text{Fe}^{3+}$ octaédrico	Esmectita
Perfiles Lejanos	MTO-10	13.16	Montmorillonita-Al
	MTO-11A	11.74	Montmorillonita-Al
	MTO-14	10.14	Montmorillonita-Al
Perfiles Cercanos	MTO-1	22.08	Montmorillonita-Fe
	MTO-4	18.47	Beidellita-Fe
	MTO-7	17.51	Montmorillonita-Fe
	MTO-18	18.70	Montmorillonita-Fe

Cat.: cationes.

Las fórmulas estructurales de las esmectitas de las muestras próximas y lejanas al domo han permitido representar los contenidos en  $\text{Fe}^{3+}$  vs Al octaédricos (Figura 4.55). En dicho diagrama se observa que existe una correlación negativa entre ambos cationes, tanto para las muestras lejanas (color rojo) como para las cercanas al domo (en color azul), tal y como indica el valor del coeficiente de correlación,  $R = -0.736$  y  $R = -0.799$ , respectivamente. La excepción es la muestra cercana MTO-1, que presenta una correlación negativa muy alta entre el Fe y el Al ( $R = -0.9668$ ). Además, se aprecia que las esmectitas de las muestras cercanas presentan un contenido mayor de  $\text{Fe}^{3+}$  octaédrico que las de las lejanas al domo, como ya se ha puesto de manifiesto.

Al representar el Mg vs Al (Figura 4.56) se observa igualmente una correlación negativa para las esmectitas de los dos grupos de muestras, siendo la correlación más baja en las esmectitas de las muestras lejanas ( $R = -0.5304$ ) que en las de las muestras cercanas ( $R = -0.7416$ ). La excepción es la muestra MTO-1 en la que la correlación entre el Mg y el Al sigue una línea casi paralela al eje del Al. Por lo tanto, en la muestra MTO-1 se produce una sustitución del Al por Fe, mientras que el Mg permanece prácticamente constante. En este diagrama también se observa que, en general, las esmectitas de las muestras cercanas, excepto las de la muestra MTO-1, presentan un contenido mayor en Mg octaédrico que las de las lejanas.

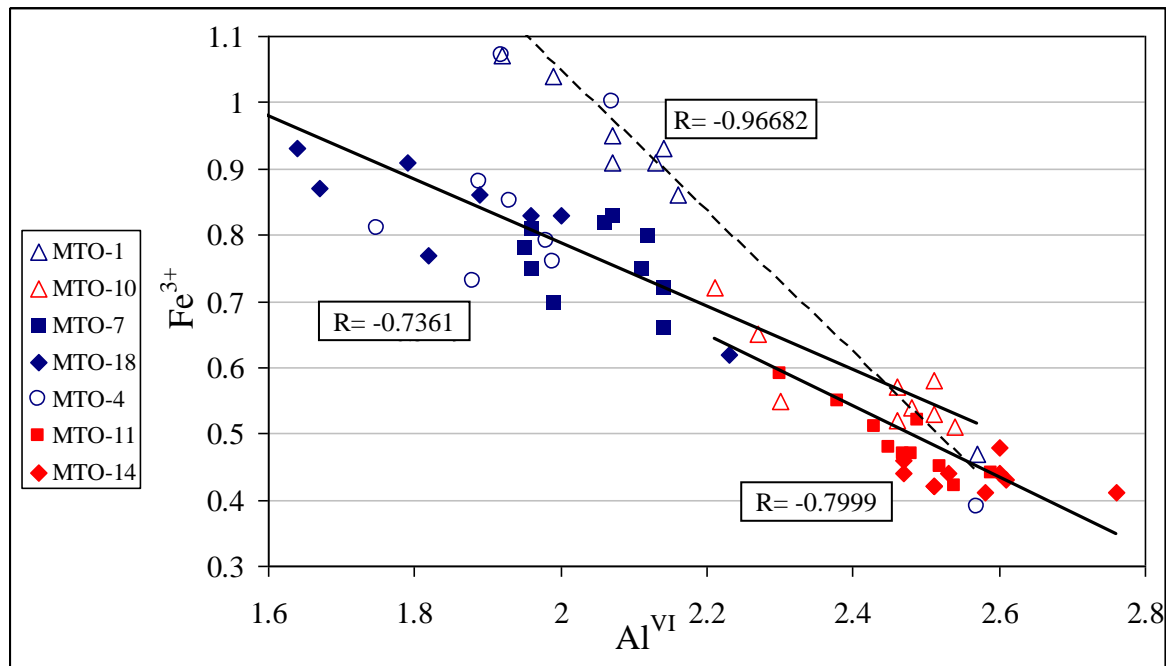


Figura 4.55. Representación del  $Fe^{3+}$  vs Al octaédrico de las esmectitas de las Tobas Blancas procedentes de los perfiles lejanos (en rojo) y cercanos al domo (en azul), en el que se muestran las líneas de tendencia y los coeficientes de correlación ( $R$ ).

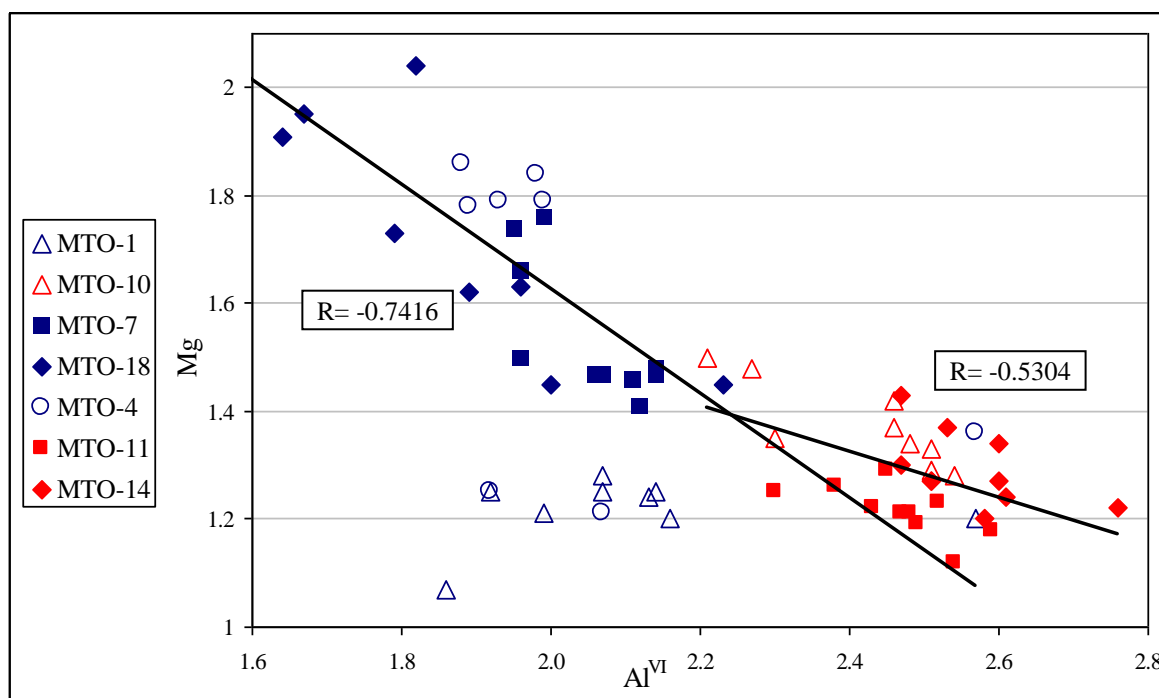


Figura 4.56. Representación del Mg vs Al octaédrico de las esmectitas de las Tobas Blancas procedentes de los perfiles lejanos (en rojo) y cercanos al domo (en azul), en el que se muestran las líneas de tendencia y los coeficientes de correlación (R).

Hay que destacar que en los dos diagramas citados se observa la separación entre los dos grupos de muestras, las esmectitas lejanas y las cercanas, a pesar de que todas derivan de la misma roca madre. Por un lado, las esmectitas lejanas al domo, que presentan mayor contenido en Al y, por otro, las cercanas, que son, en general, más ricas en Fe y Mg, presentando, además, una mayor dispersión de valores. Tal y como se ha puesto de manifiesto a partir de los análisis químicos. Además, se observa una continuidad química desde las esmectitas lejanas a las cercanas al domo, que tienden hacia términos más ricos en Mg y Fe.

El contenido en cationes octaédricos también ha sido representado en el diagrama ternario Al-Fe-Mg de Güven (1988) (Figura 4.57). Se observa que las esmectitas alejadas del domo se sitúan más próximas al vértice del Al y determinan el punto de partida de dos posibles tendencias evolutivas. La primera es hacia el vértice del  $\text{Fe}^{3+}$ , y está definida por las esmectitas de las muestras MTO-11, MTO-14 y MTO-1, en la que el término final está representado por la muestra cercana MTO-1, cuyas esmectitas son las más ricas en Fe; mientras que la segunda tendencia es hacia el vértice del Mg, representada por las muestras MTO-10, MTO-7, MTO-4 y MTO-18, en la que los términos más ricos en Mg corresponden a las muestras cercanas MTO-4 y MTO-18. Hay que resaltar que la muestra MTO-4 está constituida por esmectitas tri y dioctaédricas, según los datos de DRX.

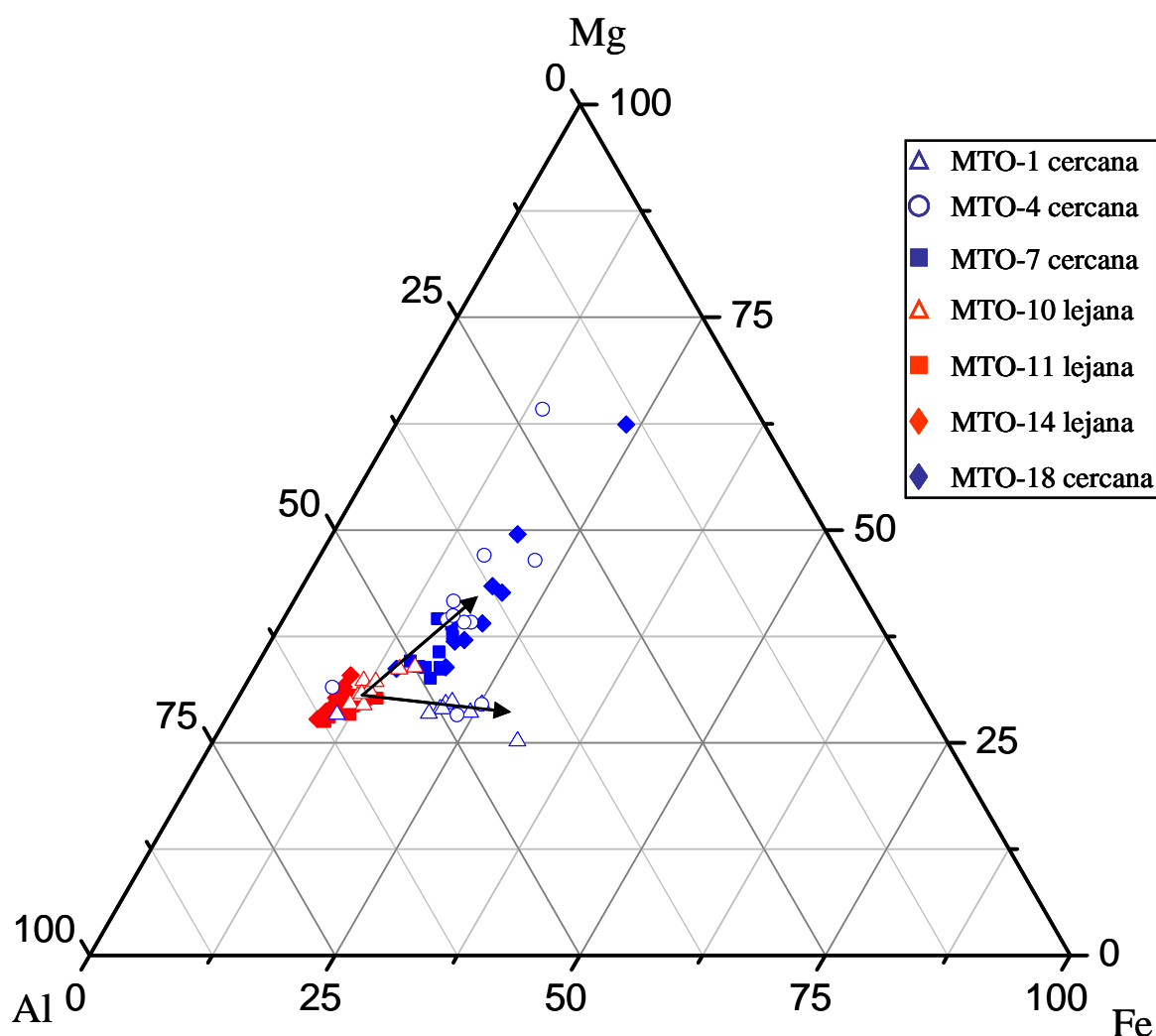


Figura 4.57. Diagrama ternario de Güven (1988) en el que están representados los cationes de la capa octaédrica de las esmectitas de las Tobas Blancas procedentes de los perfiles lejanos (en rojo) y cercanos al domo (en azul). Las flechas indican las dos tendencias descritas, hacia los términos más ricos en Fe, constituida por las muestras MTO-11, MTO-14 y MTO-1 y hacia términos más ricos en Mg, constituida por las muestras MTO-10, MTO-7, MTO-4 y MTO-18.

Por otro lado, se han representado las fórmulas estructurales de las esmectitas en el diagrama triangular propuesto por Velde (1985) (Figura 4.58) con el fin de establecer los tipos de esmectita según su carga interlaminar, y para discriminar el carácter dioctaédrico o trioctaédrico de estos minerales. Al igual que en las representaciones anteriores, en estos diagramas se observa un mayor agrupamiento de las esmectitas de las muestras lejanas que las de las cercanas. Así, las esmectitas de las muestras lejanas desarrollan una variación a lo largo de la dirección  $2R^3-MR^3$ , teniendo un componente  $3R^2$  (cationes trioctaédricos) estable. Es decir, lo que varía en estas esmectitas es el número de cationes dioctaédricos y la carga interlaminar y no su carácter di o trioctaédrico.

Sin embargo, las esmectitas de las muestras cercanas, aunque se alinean también a lo largo del eje  $2R^3$ - $MR^3$ , tienen un valor más alto del componente  $3R^2$  y, por lo tanto, un mayor carácter trioctaédrico.

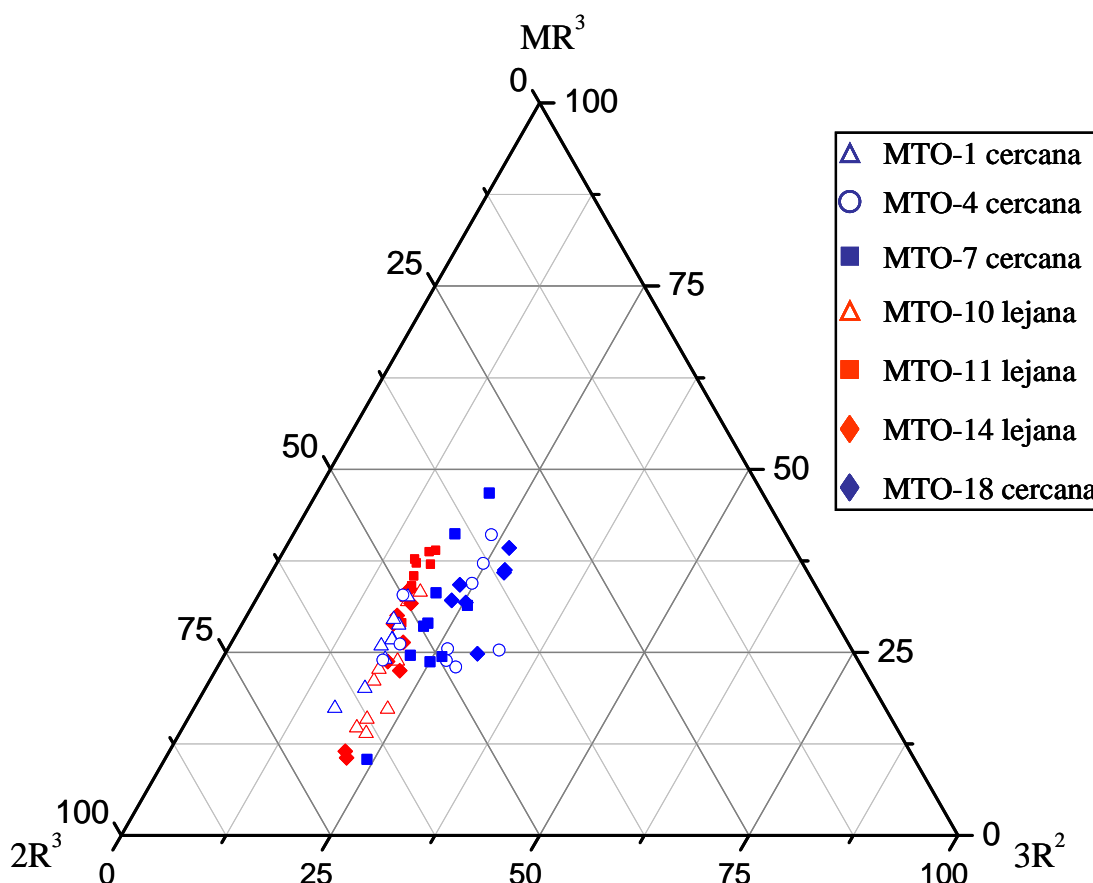


Figura 4.58. Representación de los análisis químicos de las esmectitas de las Tobas Blancas procedentes de los perfiles lejanos (en rojo) y cercanos al domo (en azul) en el diagrama de Velde (1985).  $MR^3 = Na + K + 2xCa$ ;  $2R^3 = [(Al + Fe^{3+}) - MR^3]/2$ ;  $3R^2 = (Mg + Fe^{2+})/3$ .

Las fórmulas estructurales de las partículas de esmectita se han proyectado también sobre el diagrama ternario pirofilita, celadonita, moscovita, propuesto por Newman y Brown (1987) (Figura 4.59). Este diagrama se utiliza para clasificar los minerales de la arcilla en función de su carga interlamilar, de la carga octaédrica (vértice de la celadonita) y la tetraédrica (vértice de la moscovita).

Este diagrama muestra que la mayoría de las partículas se proyectan en el campo de las esmectitas, con una carga total interlamilar  $<1$ . Además, la mayor parte de las partículas de esmectitas lejanas al domo se sitúan a lo largo del lado pirofilita-celadonita, con un

predominio de la carga octaédrica, aunque algunas partículas se sitúan en el medio del triángulo. Estas esmectitas presentan una carga interlamilar muy variable y comprendida entre 0.1 y 0.9 p.c.u. Sin embargo, las esmectitas de las muestras cercanas, presentan una mayor variabilidad, puesto que algunas partículas están próximas al lado pirofilita-moscovita, con predominio de la carga tetraédrica, mientras que otras se sitúan en el medio del triángulo, con una carga intermedia entre tetraédrica y octaédrica. Además, presentan una carga interlamilar mayor, comprendida entre 0.40 y 1.10 p.c.u.

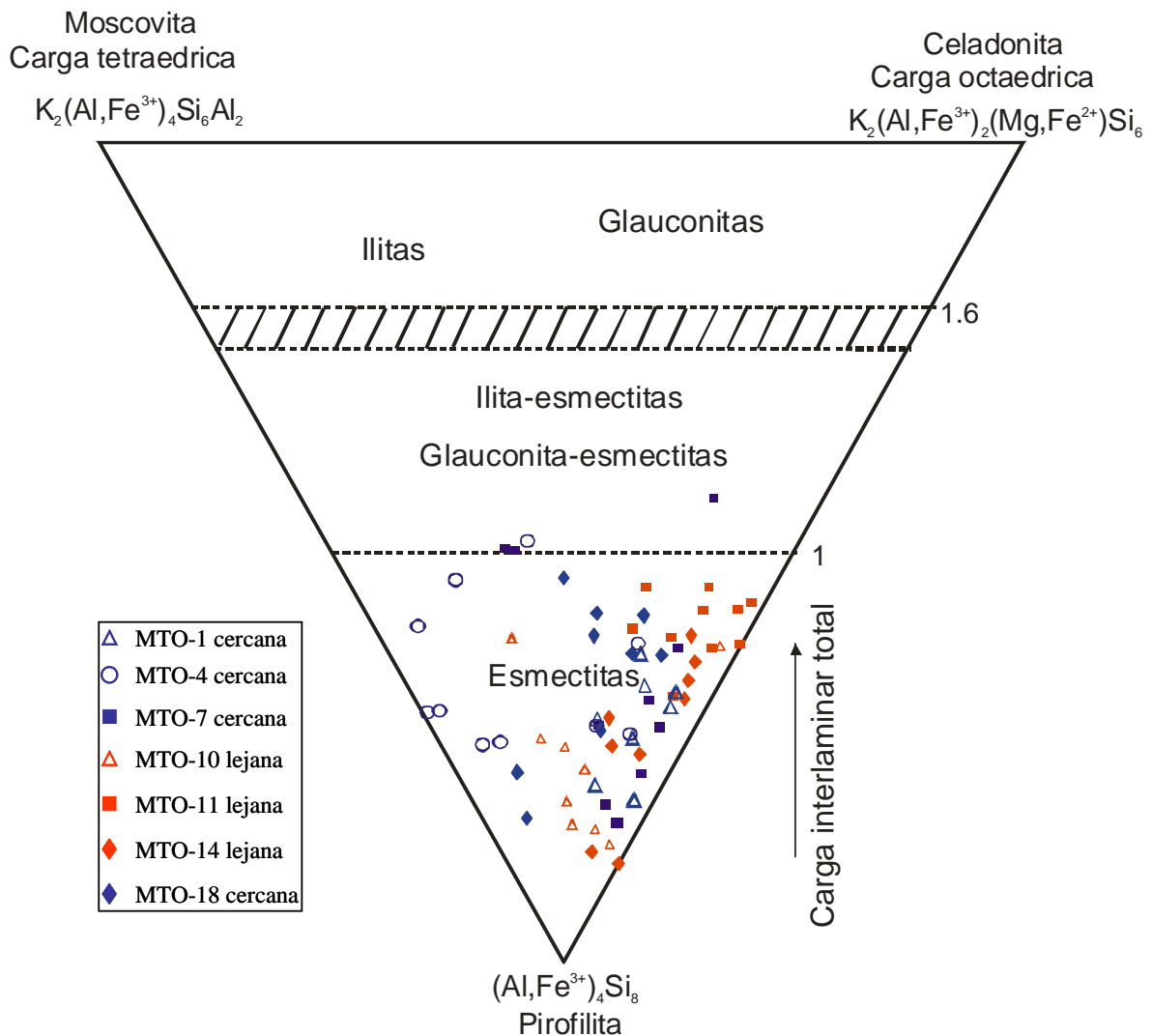


Figura 4.59. Proyección de las fórmulas estructurales de las esmectitas de las Tobas Blancas procedentes de los perfiles lejanos (en rojo) y cercanos al domo (en azul) sobre el diagrama de Newman y Brown (1987). Las partículas próximas al vértice pirofilita-celadonita representan a las esmectitas con mayoría de carga octaédrica y las próximas al vértice pirofilita –moscovita a las que presentan mayoría de carga tetraédrica.

En resumen, los distintos gráficos reflejan la mayor variabilidad en la composición de las esmectitas cercanas al domo, frente a la mayor homogeneidad de las esmectitas lejanas. Además, se observa que existe una variación química continua desde las esmectitas de las

muestras lejanas a las cercanas al domo y que éstas tienden hacia términos más ricos en Mg y Fe. Otra diferencia entre los dos grupos de esmectitas es que todas las de las muestras lejanas tienen un predominio de carga octaédrica; mientras que las esmectitas cercanas presentan una carga entre octaédrica y tetraédrica, además de un carácter más trioctaédrico que las lejanas.

#### **4.2.2. Muestras procedentes de los sondeos**

De las muestras de los sondeos se ha realizado la caracterización química y cristalquímica de las esmectitas de la formación Tobas Blancas y *Mass Flow*, así como de la corrensita, con el fin de conocer más en detalle los minerales de la arcilla y detectar posibles diferencias entre las muestras cercanas y lejanas al domo.

##### ***4.2.2.1. Caracterización química y cristalquímica de las esmectitas de la formación Tobas Blancas***

Como ya se ha dicho en el apartado correspondiente a la caracterización mineralógica, la fracción arcillosa de las muestras de las Tobas Blancas de los sondeos lejanos y cercanos al domo están constituidas mayoritariamente por esmectita dioctaédrica. Sin embargo, las muestras de los sondeos cercanos al domo, además, presentan esmectita trioctaédrica o de composición intermedia entre di y trioctaédrica, con alto contenido en Fe y Mg. Por lo tanto, atendiendo a estos datos, se ha realizado la caracterización química y cristalquímica de los dos grupos de esmectitas a fin de definir, con mayor precisión, cada mineral de la arcilla. Así, en primer lugar, se describen las características de las esmectitas dioctaédricas de las muestras lejanas y cercanas y, después, las de las esmectitas trioctaédricas o de composición intermedia de las muestras cercanas al domo.

##### ***i) Esmectitas dioctaédricas procedentes de los sondeos lejanos y cercanos al domo***

El análisis químico de las esmectitas se ha llevado a cabo mediante MET+EDX sobre partículas aisladas de este mineral. La composición química media y las fórmulas estructurales de las esmectitas de las Tobas Blancas lejanas y cercanas al domo están recogidas en la Tablas 4.16 y 4.17, respectivamente.

**Las esmectitas de las muestras de los sondeos lejanos** al domo presentan, en general, contenidos homogéneos, tal y como lo demuestran los bajos valores de la desviación típica de los diferentes óxidos (ver Tabla 4.16). Así, no se observan variaciones significativas entre las partículas de una misma muestra, ni tampoco entre las distintas muestras. Presentan unos contenidos en SiO<sub>2</sub> comprendidos entre 66.0 y 66.6 %; en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre 18.5 y 19.5 %; y en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y MgO comprendidos entre 4.5 y 5.5 % y entre 6.8 y el 7.0 %, respectivamente. Hay que resaltar que en todas las muestras el contenido en MgO es mayor que en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tabla 4.16. Composición química media y fórmula estructural de las esmectitas dioctaédricas de las muestras de las Tobas Blancas **lejanas al domo**.

Óxidos %	S2M10 (n=10 )				S3M10 (n=11 )				S3M11 (n=6 )				S4M4 (n= 10)			
	Media	$\sigma$	Max	Min	Media	$\sigma$	Max	Min	Media	$\sigma$	Max	Min	Media	$\sigma$	Max	Min
SiO <sub>2</sub>	66.56	0.66	67.81	65.88	66.19	1.30	67.84	63.73	66.84	1.26	67.89	64.62	66.00	0.68	66.94	64.87
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.42	0.49	20.11	18.68	18.57	1.03	20.01	16.49	18.46	1.17	20.02	16.69	19.27	0.68	20.67	18.51
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.68	0.63	5.56	3.91	5.26	1.34	7.93	4.26	5.24	1.98	8.66	3.64	5.61	0.75	6.51	4.09
MgO	6.85	0.35	7.24	6.08	6.81	1.01	9.41	5.68	7.53	0.56	8.24	6.70	6.93	0.50	7.64	6.02
K <sub>2</sub> O	0.44	0.06	0.54	0.32	1.43	0.64	2.32	0.52	0.89	0.31	1.36	0.41	0.32	0.13	0.65	0.18
CaO	1.27	0.13	1.53	1.12	1.22	0.36	2.16	0.88	1.05	0.18	1.24	0.87	0.99	0.22	1.35	0.57
Na <sub>2</sub> O	0.64	0.17	0.99	0.43	0.53	0.63	1.44	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.77	0.23	1.16	0.47
<b>Fórmula estructural en base a O<sub>20</sub> (OH)<sub>4</sub></b>																
<b>Cationes Tetraédricos</b>																
Si	7.91	0.06	8.00	7.83	7.91	0.12	8.08	7.71	7.94	0.08	8.00	7.90	7.86	0.05	7.94	7.76
Al <sup>IV</sup>	0.1	0.06	0.17	0.00	0.09	0.12	0.29	0.00	0.07	0.08	0.10	0.0	0.14	0.05	0.24	0.06
<b>Cationes Octaédricos</b>																
Al <sup>VI</sup>	2.63	0.06	2.71	2.52	2.53	0.18	2.77	2.06	2.53	0.20	2.70	2.17	2.56	0.10	2.74	2.46
Fe <sup>3+</sup>	0.42	0.06	0.50	0.35	0.47	0.12	0.72	0.33	0.47	0.18	0.72	0.32	0.52	0.08	0.59	0.36
Mg	1.21	0.06	1.28	1.08	1.21	0.19	1.70	1.02	1.33	0.11	1.42	1.18	1.22	0.08	1.36	1.06
$\Sigma$	4.26	0.05	4.32	4.17	4.21	0.11	4.49	4.10	4.33	0.07	4.40	4.22	4.30	0.05	4.37	4.24
Carga	0.44	0.09	0.58	0.29	0.58	0.16	0.76	0.24	0.35	0.12	0.52	0.16	0.33	0.10	0.45	0.10
% Cat. Fe <sup>3+</sup>	9.86	1.31	11.79	8.24	11.20	2.77	16.04	7.82	10.77	4.05	16.80	7.42	12.03	1.73	13.59	8.37
<b>Cationes Interlaminares</b>																
Ca	0.16	0.02	0.18	0.14	0.16	0.05	0.28	0.11	0.14	0.02	0.16	0.11	0.13	0.03	0.17	0.07
K	0.07	0.01	0.08	0.06	0.22	0.10	0.36	0.08	0.13	0.05	0.21	0.06	0.05	0.02	0.10	0.03
Na	0.15	0.04	0.23	0.10	0.12	0.15	0.33	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.18	0.05	0.27	0.12
Carga	0.54	0.07	0.69	0.44	0.65	0.13	0.98	0.48	0.40	0.07	0.53	0.36	0.48	0.08	0.60	0.34
% C. T.	17.97	11.78	33.77	0.00	15.22	11.31	27.79	0.00	17.12	21.85	19.00	0.00	31.22	15.03	67.74	15.38

n: número de muestras; % Cat. Fe<sup>3+</sup>: % cationes de Fe en la capa octaédrica; % C. T.: % carga tetraédrica.



Por el contrario, la composición química de **las esmectitas de las muestras cercanas** es, en general, bastante heterogénea. Presentan unos contenidos variables en  $\text{SiO}_2$ , comprendidos entre 62 y 67%; en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  entre 17 y 22%; y en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , entre 5 y 10%. Sin embargo, el contenido en  $\text{MgO}$  es más homogéneo y varía entre 6 y 8%. Además, en general, el contenido en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  es mayor que en  $\text{MgO}$ , al contrario de lo que ocurría en las muestras lejanas, siendo las esmectitas procedentes de los sondeos SE8 y SE10, los más cercanos al domo, las más ricas en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Tabla 4.17. Composición química media y fórmula estructural de las esmectitas dioctaédricas de las muestras de las Tobas Blancas **cercanas al domo**.

Óxidos %	SE1M7 (n=12)				SE1M16 (n=10)				SE3M12 (n=11)				SE3M26 (n=12)			
	Media	$\sigma$	Max	Min	Media	$\sigma$	Max	Min	Media	$\sigma$	Max	Min	Media	$\sigma$	Max	Min
$\text{SiO}_2$	62.54	1.67	65.01	59.77	67.11	0.85	68.37	66.05	67.11	0.82	68.34	65.57	64.89	1.13	66.68	62.59
$\text{Al}_2\text{O}_3$	18.28	0.70	19.31	17.37	19.29	0.81	20.24	18.05	18.56	0.89	19.74	16.62	19.40	1.02	20.64	17.37
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	9.65	1.46	12.34	7.39	6.04	0.66	7.15	5.00	5.20	0.68	6.81	4.32	5.87	1.01	7.92	4.77
$\text{MgO}$	6.85	0.90	9.27	5.99	5.89	0.65	6.93	5.10	6.94	0.58	8.35	6.54	7.05	0.85	8.48	6.03
$\text{K}_2\text{O}$	0.57	0.27	1.26	0.19	0.43	0.24	0.97	0.12	0.35	0.31	0.39	0.11	0.47	0.30	1.18	0.12
$\text{CaO}$	0.90	0.29	1.51	0.27	1.23	0.17	1.50	0.95	1.09	0.25	1.63	0.80	1.19	0.56	2.65	0.66
$\text{Na}_2\text{O}$	1.22	0.50	2.20	0.54	0.00	0.00	0.00	0.00	0.67	0.43	1.25	0.18	1.06	0.58	1.88	0.14
$\text{TiO}_2$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.05	0.14	0.00	0.09	0.09	0.23	0.00	0.09	0.08	0.25	0.00
<b>Fórmula estructural en base a <math>\text{O}_{20}(\text{OH})_4</math></b>																
<b>Cationes Tetraédricos</b>																
Si	7.60	0.15	7.80	7.34	7.95	0.05	8.00	7.89	7.96	0.05	8.00	7.87	7.76	0.10	7.89	7.57
Al <sup>IV</sup>	0.40	0.15	0.66	0.19	0.05	0.05	0.13	0.00	0.04	0.05	0.13	0.13	0.24	0.10	0.43	0.11
<b>Cationes Octaédricos</b>																
Al <sup>VI</sup>	2.22	0.19	2.53	1.86	2.64	0.11	2.76	2.43	2.56	0.14	2.74	2.22	2.50	0.17	2.77	2.19
Fe <sup>3+</sup>	0.89	0.14	1.14	0.67	0.54	0.06	0.64	0.44	0.46	0.06	0.61	0.38	0.53	0.09	0.72	0.42
Mg	1.24	0.17	1.7	1.07	1.04	0.12	1.23	0.90	1.23	0.11	1.49	1.15	1.26	0.14	1.52	1.07
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
$\Sigma$	4.35	0.10	4.62	4.26	4.22	0.06	4.32	4.12	4.26	0.04	4.34	4.20	4.29	0.10	4.43	4.08
Carga	0.19	0.17	0.16	0.47	0.37	0.14	0.60	0.19	0.48	0.10	0.00	0.00	0.29	0.54	0.54	0.20
% cat. Fe <sup>3+</sup>	20.46	2.95	26.33	15.69	12.80	1.34	14.88	10.68	10.80	1.39	14.12	8.92	12.35	2.01	16.25	9.77
<b>Cationes Interlaminares</b>																
Ca	0.12	0.04	0.2	0.03	0.16	0.02	0.19	0.12	0.14	0.00	0.21	0.10	0.15	0.07	0.34	0.08
K	0.09	0.04	0.19	0.03	0.07	0.04	0.15	0.02	0.05	0.03	0.19	0.02	0.07	0.04	0.18	0.02
Na	0.29	0.12	0.52	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.16	0.05	0.29	0.01	0.25	0.14	0.44	0.03
Carga	0.61	0.16	0.97	0.45	0.36	0.08	0.51	0.22	0.52	0.13	0.63	0.25	0.62	0.23	1.19	0.30
%C.T.	62.76	18.25	98.00	43.18	14.49	13.93	36.11	0.00	7.18	7.99	19.70	0.00	38.04	10.38	59.72	23.58

Tabla 4.17. Composición química media y fórmula estructural de las esmectitas dioctaédricas de las muestras de las Tobas Blancas **cercanas al domo** (continuación).

Óxidos %	SE6M4 (n=11)				SE6M10 (n=9)				SE6M19 (n=14)				SE8M3 (n=11)			
	Media	$\sigma$	Max	Min	Media	$\sigma$	Max	Min	media	$\sigma$	Max	Min	Media	$\sigma$	Max	Min
SiO <sub>2</sub>	66.77	0.69	67.59	65.54	66.67	0.84	67.62	64.97	64.93	1.06	67.57	63.68	63.01	1.68	64.84	61.74
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.33	0.58	20.04	18.09	17.59	0.83	18.56	16.18	18.56	0.65	19.61	16.86	18.64	2.43	23.25	15.5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.08	0.64	7.57	5.23	5.96	0.76	7.54	5.37	5.90	0.71	7.54	4.47	7.76	2.26	10.93	3.85
MgO	5.88	0.57	6.86	4.90	7.26	0.77	8.80	6.19	7.49	0.73	9.64	6.54	6.96	1.56	10.7	5.04
K <sub>2</sub> O	0.53	0.23	1.00	0.22	0.71	0.34	1.45	0.36	0.48	0.18	0.86	0.29	1.38	0.45	2.18	0.55
CaO	1.08	0.12	1.26	0.86	1.35	0.21	1.68	1.11	1.33	0.40	2.22	0.96	0.62	0.12	0.92	0.43
Na <sub>2</sub> O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.46	0.22	0.86	0.08	1.30	0.36	1.84	0.79	1.60	0.53	2.47	1.00
TiO <sub>2</sub>	0.27	0.11	0.40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.15	0.00	0.02	0.08	0.26	0.00
Fórmula estructural en base a O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>																
Cationes Tetraédricos																
Si	7.93	0.06	8.00	7.82	7.95	0.07	8.00	7.83	7.78	0.09	8.00	7.68	7.65	0.13	7.83	7.36
Al <sup>IV</sup>	0.07	0.06	0.18	0.00	0.05	0.07	0.17	0.00	0.22	0.09	0.32	0.00	0.35	0.13	0.64	0.17
Cationes Octaédricos																
Al <sup>VI</sup>	2.63	0.07	2.72	2.50	2.43	0.13	2.58	2.12	2.41	0.11	2.59	2.09	2.31	0.39	2.94	1.62
Fe <sup>3+</sup>	0.54	0.06	0.68	0.47	0.53	0.07	0.68	0.48	0.53	0.07	0.69	0.40	0.71	0.21	1.02	0.34
Mg	1.05	0.09	1.22	0.87	1.29	0.14	1.58	1.11	1.34	0.13	1.73	1.16	1.26	0.30	1.98	1.06
Ti	0.02	0.01	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00
$\Sigma$	4.24	0.06	4.35	4.13	4.25	0.08	4.39	4.05	4.28	0.10	4.51	4.15	4.28	0.13	4.62	4.16
Carga	0.38	0.09	0.50	0.17	0.54	0.17	0.96	0.41	0.45	0.15	0.73	0.02	0.42	0.17	0.68	0.12
% cat. Fe <sup>3+</sup>	12.74	1.38	15.96	11.16	12.47	1.55	15.49	11.37	12.38	1.35	15.30	9.64	16.59	4.73	21.11	8.08
Cationes Interlaminares																
Ca	0.14	0.01	0.16	0.11	0.17	0.03	0.22	0.14	0.17	0.05	0.29	0.12	0.08	0.01	0.12	0.07
K	0.08	0.03	0.15	0.03	0.11	0.05	0.22	0.05	0.07	0.03	0.13	0.05	0.21	0.07	0.34	0.09
Na	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11	0.05	0.20	0.02	0.30	0.09	0.43	0.18	0.38	0.13	0.58	0.23
Carga	0.45	0.06	0.55	0.35	0.56	0.09	0.71	0.44	0.72	0.15	1.00	0.52	0.77	0.12	1.00	0.59
%C.T.	17.00	15.58	48.48	0.00	9.75	9.99	28.81	0.00	31.49	15.42	50.79	0.00	46.09	16.96	84.21	22.67

Tabla 4.17. Composición química media y fórmula estructural de las esmectitas dioctaédricas de las muestras de las Tobas Blancas **cercanas al domo** (continuación).

Óxidos %	SE8M6 (n=11)				SE8M21 (n=8)				SE10M6 (n=12)				SE10M12 (n=15)			
	Media	$\sigma$	Max	Min	Media	$\sigma$	Max	Min	Media	$\sigma$	Max	Min	media	$\sigma$	Max.	Min.
SiO <sub>2</sub>	64.82	1.35	67.51	62.35	64.63	0.99	66.27	63.28	65.55	0.39	66.19	64.65	62.15	2.09	65.02	58.1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.10	1.18	19.28	15.62	19.11	0.82	19.98	17.6	20.37	0.85	22.64	19.33	22.12	2.00	24.58	18.89
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.83	1.43	11.24	6.32	6.65	0.86	7.87	5.4	5.93	0.63	7.29	4.94	7.13	1.49	10.43	5.46
MgO	6.63	0.69	7.85	5.78	6.60	0.65	6.95	5.61	6.16	0.58	6.57	4.89	5.96	0.86	7.18	4.21
K <sub>2</sub> O	0.70	0.39	1.47	0.26	0.88	1.06	3.42	0.19	0.65	0.30	1.15	0.13	0.77	0.40	1.51	0.17
CaO	0.88	0.21	1.26	0.46	1.30	0.12	1.46	1.11	0.94	0.21	1.36	0.64	0.97	0.11	1.19	0.8
Na <sub>2</sub> O	0.83	0.55	1.94	0.41	0.86	0.18	1.16	0.58	0.41	0.34	1.12	0.00	0.78	0.45	1.52	0.22
TiO <sub>2</sub>	0.27	0.09	0.39	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.14	0.45	0.00	0.13	0.06	0.26	0.07
<b>Fórmula estructural en base a O<sub>20</sub> (OH)<sub>4</sub></b>																
<b>Cationes Tetraédricos</b>																
Si	7.83	0.10	7.99	7.63	7.77	0.10	7.93	7.65	7.80	0.03	7.84	7.74	7.48	0.19	7.79	7.1
Al <sup>IV</sup>	0.17	0.10	0.37	0.01	0.24	0.10	0.35	0.07	0.20	0.03	0.26	0.16	0.52	0.19	0.90	0.21
<b>Cationes Octaédricos</b>																
Al <sup>VI</sup>	2.26	0.21	2.68	1.98	2.47	0.10	2.59	2.27	2.66	0.11	2.92	2.52	2.61	0.24	3.04	2.27
Fe <sup>3+</sup>	0.80	0.14	1.03	0.56	0.63	0.08	0.72	0.49	0.53	0.06	0.65	0.44	0.65	0.14	0.96	0.44
Mg	1.19	0.13	1.43	1.02	1.18	0.12	1.39	1.01	1.09	0.10	1.24	0.97	1.06	0.16	1.31	0.75
Ti	0.03	0.01	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.05	0.00	0.01	0.01	0.02	0.00
$\Sigma$	4.28	0.08	4.39	4.15	4.28	0.10	4.37	4.05	4.29	0.05	4.37	4.20	4.33	0.07	4.51	4.24
Carga	0.42	0.20	0.86	0.14	0.43	0.20	0.85	0.25	0.26	0.13	0.44	0.12	0.08	0.17	0.32	0.06
% cat. Fe <sup>3+</sup>	18.69	3.07	23.62	13.15	14.72	1.40	16.48	12.59	12.35	1.31	14.87	10.30	15.01	3.04	21.24	10.30
<b>Cationes Interlaminares</b>																
Ca	0.11	0.03	0.16	0.06	0.17	0.00	0.19	0.14	0.12	0.03	0.17	0.08	0.12	0.02	0.16	0.10
K	0.11	0.06	0.23	0.04	0.14	0.02	0.53	0.03	0.10	0.05	0.15	0.04	0.12	0.06	0.23	0.06
Na	0.19	0.13	0.45	0.09	0.20	0.04	0.27	0.14	0.07	0.08	0.26	0.00	0.19	0.10	0.36	0.03
Carga	0.61	0.19	0.92	0.25	0.67	0.14	0.75	0.54	0.45	0.13	0.69	0.27	0.61	0.16	0.89	0.38
%C.T.	29.86	18.55	63.16	4.00	37.46	17.11	55.56	10.45	47.46	16.06	84.62	29.03	78.72	15.77	95.35	39.62

Tabla 4.17. Composición química media y fórmula estructural de las esmectitas dioctaédricas de las muestras de las Tobas Blancas **cercanas al domo** (continuación).

Óxidos %	SE10M17 (n=12)				SE10M23 (n=10)				SE10M35 (n=10)			
	Media	$\sigma$	Max	Min	Media	$\sigma$	Max	Min	Media	$\sigma$	Max	Min
SiO <sub>2</sub>	64.34	1.16	65.83	62.97	63.87	0.99	65.65	62.54	64.96	1.35	66.57	62.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.03	1.93	22.49	14.86	18.29	0.99	20.12	16.59	18.47	2.49	22.64	13.56
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.14	1.49	10.77	4.89	7.90	0.92	9.38	6.97	7.13	3.27	14.94	4.48
MgO	6.69	1.38	10.22	5.27	6.76	0.83	8.03	5.59	6.55	1.36	9.56	4.77
K <sub>2</sub> O	0.71	0.19	1.13	0.52	0.76	0.57	1.34	0.00	0.81	0.75	2.77	0.1
CaO	1.42	0.27	1.84	1.07	1.43	0.51	2.78	1.00	0.91	0.26	1.56	0.62
Na <sub>2</sub> O	0.61	0.36	1.13	0.00	1.00	0.44	1.81	0.41	1.03	0.65	2.44	0.41
TiO <sub>2</sub>	0.07	0.08	0.25	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.14	0.05	0.19	0.04
Fórmula estructural en base a O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>												
Cationes Tetraédricos												
Si	7.73	0.10	7.88	7.59	7.72	0.09	7.88	7.59	7.81	0.11	7.97	7.59
Al <sup>IV</sup>	0.27	0.10	0.41	0.12	0.28	0.09	0.41	0.12	0.20	0.11	0.41	0.03
Cationes Octaédricos												
Al <sup>VI</sup>	2.43	0.27	2.84	1.74	2.32	0.14	2.48	2.03	2.42	0.33	2.93	1.73
Fe <sup>3+</sup>	0.65	0.14	0.99	0.44	0.72	0.09	0.86	0.59	0.65	0.31	1.39	0.41
Mg	1.20	0.26	1.86	0.94	1.22	0.15	1.46	1.01	1.17	0.25	1.71	0.84
Ti	0.00	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.02	0.00
$\Sigma$	4.28	0.14	4.59	4.08	4.26	0.11	4.39	3.95	4.25	0.11	4.47	4.07
Carga	0.37	0.20	0.70	0.09	0.44	0.21	0.86	0.20	0.46	0.20	0.81	0.15
% cat. Fe <sup>3+</sup>	15.19	2.82	21.57	10.38	16.90	2.02	20.25	14.22	15.29	7.18	32.48	9.43
Cationes Interlaminares												
Ca	0.18	0.04	0.24	0.14	0.19	0.07	0.36	0.12	0.12	0.03	0.2	0.08
K	0.11	0.03	0.17	0.08	0.12	0.09	0.28	0.0	0.13	0.12	0.43	0.02
Na	0.14	0.08	0.26	0.00	0.23	0.10	0.42	0.10	0.24	0.15	0.57	0.06
Carga	0.62	0.17	0.89	0.38	0.72	0.17	1.09	0.55	0.64	0.20	0.91	0.38
% C.T.	44.60	20.62	81.00	20.00	41.23	17.63	69.49	15.19	31.60	17.33	59.46	4.17

Las fórmulas estructurales de las esmectitas lejanas al domo presentan una carga octaédrica que varía entre 0.33 y 0.58 p.c.u., con un contenido en átomos de Fe y de Mg comprendido entre 0.42 y 0.52 y entre 1.21 y 1.33, respectivamente. La suma de los cationes octaédricos varía entre 4.21 y 4.33 p.c.u; y la carga tetraédrica varía entre 0.07 y 0.14 p.c.u. Además, tienen un contenido en cationes de Fe en la capa octaédrica <15 %, por lo que no se pueden considerar como esmectitas ricas en Fe, según Brigatti (1983) y Wolters *et al.* (2009). Por lo tanto, estas esmectitas se pueden clasificar como esmectitas dioctaédricas del tipo montmorillonita, ya que presentan un predominio de la carga octaédrica, siendo el principal catión octaédrico el Al, seguido por el Mg y el Fe<sup>3+</sup>. Estas características son similares a las de las esmectitas de los perfiles alejados del domo.

**Las esmectitas de las muestras cercanas** presentan una carga octaédrica con unos valores muy variables, entre 0.08 y 0.54 p.c.u. y, en general, más baja que en las esmectitas lejanas al domo. La suma de los cationes octaédricos varía entre 4.23 y 4.35, con unos contenidos en átomos de Fe y Mg variables entre 0.46 y 0.89, y entre 1.04 y 1.34, respectivamente. El principal catión octaédrico es el Al, seguido por el Mg y el  $\text{Fe}^{3+}$ . La carga tetraédrica varía entre 0.04 y 0.52, y, en la mayoría de las muestras es más alta que en las de los sondeos lejanos. En general predomina la carga octaédrica, excepto para las de las muestras SE1M7 y SE10M12, en las que la carga tetraédrica es mayor. De acuerdo con estas características, las esmectitas se pueden clasificar como dioctaédricas, del tipo montmorillonita, excepto las esmectitas de las muestras SE1M7 y SE10M12, que son del tipo beidellita.

Otra característica de estas esmectitas es que casi el 50 % de las estudiadas, tienen un contenido de Fe en la capa octaédrica  $> 15$  % del total de cationes octaédricos, por lo que se pueden clasificar como montmorillonitas o beidellitas ricas Fe (Brigatti, 1983; Wolters *et al.*, 2009).

En resumen, se puede decir que de las muestras de los sondeos cercanos al domo, 8 de ellas están constituidas principalmente por montmorillonitas ricas en Al, 5 por montmorillonitas ricas en Fe, y 2 por beidellitas ricas en Fe. Estas características las hacen diferentes a las esmectitas de las muestras de los sondeos alejados del domo, cuyas fórmulas estructurales corresponden siempre a montmorillonitas ricas en Al, tal y como se observa en la Tabla 4.18, en la que se comparan las esmectitas de las muestras de los sondeos lejanos y cercanos al domo. También se observa que la mayoría de las esmectitas de las muestras cercanas presentan un contenido mayor en cationes de Fe en la capa octaédrica, en comparación con las de los sondeos lejanos. Estos datos son similares a los obtenidos para las esmectitas procedentes de las muestras de los perfiles superficiales, ya que las esmectitas cercanas al domo correspondían a montmorillonitas y beidellitas ricas en Fe y las esmectitas lejanas a montmorillonitas ricas en Al.

Tabla 4.18. Tipos de esmectitas dioctaédricas identificadas en las muestras de la formación Tobas Blancas atravesadas por los sondeos lejanos y cercanos al domo.

Localización	Muestra	% cat. Fe <sup>3+</sup> octaédrico	Esmectita
Sondeos Lejanos	S2M10	9.86	Montmorillonita-Al
	S3M10	11.16	Montmorillonita-Al
	S4M4	12.09	Montmorillonita-Al
	S3M11	9.28	Montmorillonita-Al
Sondeos Cercanos	SE1M7	20.46	Beidellita-Fe
	SE1M16	12.80	Montmorillonita-Al
	SE3M12	10.80	Montmorillonita-Al
	SE3M26	12.35	Montmorillonita-Al
	SE6M4	12.74	Montmorillonita-Al
	SE6M10	12.47	Montmorillonita-Al
	SE6M19	12.38	Montmorillonita-Al
	SE8M3	16.59	Montmorillonita-Fe
	SE8M6	18.69	Montmorillonita-Fe
	SE8M21	14.72	Montmorillonita-Al
	SE10M6	12.38	Montmorillonita-Al
	SE10M12	15.01	Beidellita-Fe
	SE10M17	15.19	Montmorillonita-Fe
	SE10M23	16.90	Montmorillonita-Fe
	SE10M35	15.29	Montmorillonita-Fe

En la Figura 4.60 se representa el contenido en Fe<sup>3+</sup> vs Al octaédrico de las partículas de esmectitas próximas (en color azul) y lejanas al domo (en color rojo). Se observa que existe una buena correlación negativa entre ambos cationes, tanto para las esmectitas cercanas ( $R = -0.8562$ ) como para las lejanas ( $R = -0.8141$ ). Esta buena correlación negativa ha sido puesta de manifiesto por Christidis y Dunhan (1993) en esmectitas de la isla Milos (Grecia), originadas por la alteración de rocas volcánicas intermedias. La excepción son las esmectitas procedentes del sondeo SE6, que presentan una correlación débil entre los dos cationes ( $R = -0.5844$ ) (Figura 4.60c). Además, se observa que aproximadamente la mitad de las esmectitas cercanas presentan un contenido mayor en Fe<sup>3+</sup> octaédrico que las lejanas, mientras que la otra mitad presentan un contenido similar.

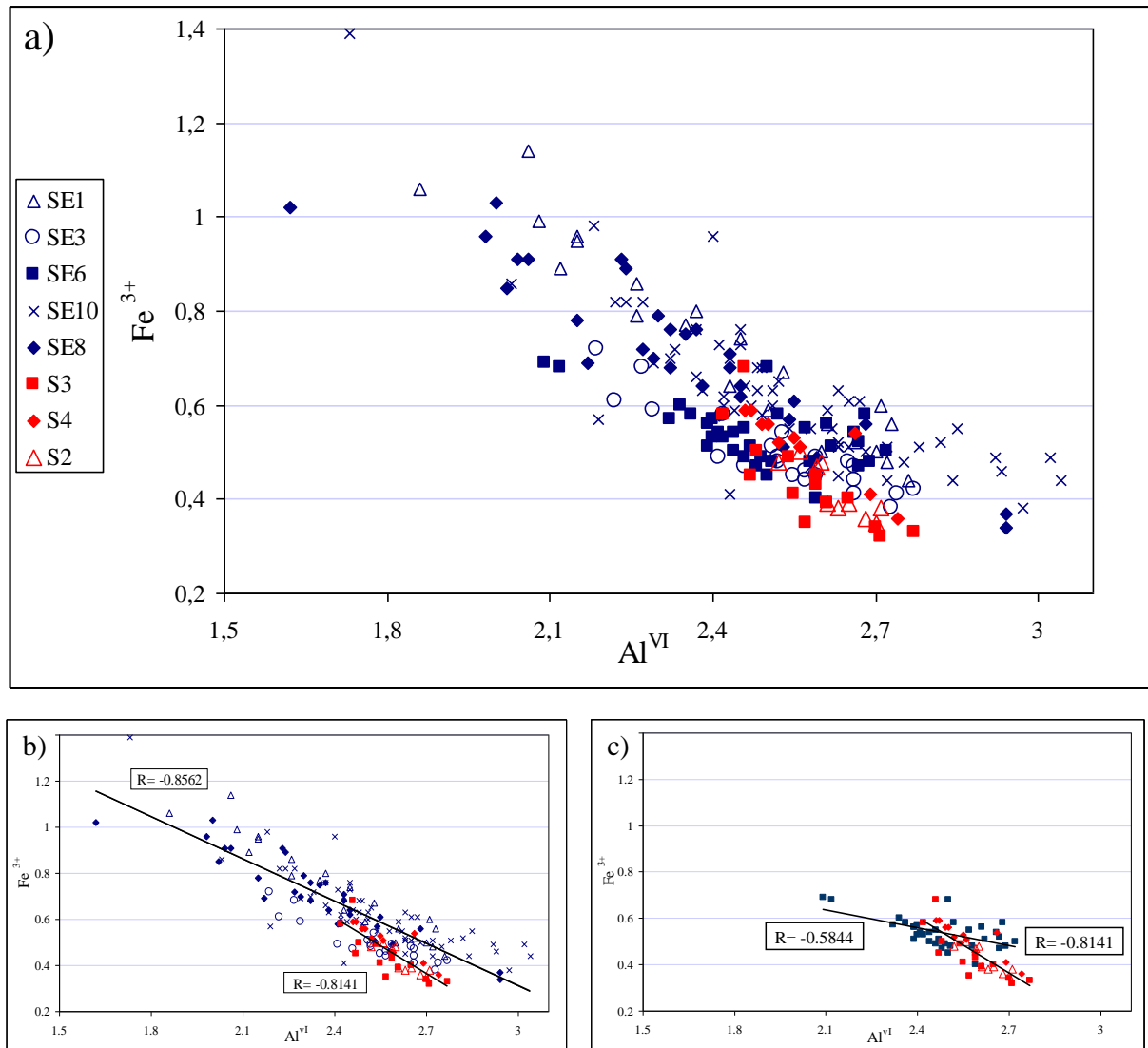


Figura 4.60. **a)** Representación del  $\text{Fe}^{3+}$  vs Al octaédricos de las esmectitas de las Tobas Blancas procedentes de los sondeos lejanos (en rojo) y cercanos al domo (en azul). **b)** Esmectitas de los sondeos lejanos y cercanos SE1, SE3, SE8 y SE10. **c)** Esmectitas de los sondeos lejanos y cercano SE6. Se muestran las líneas de tendencia y los coeficientes de correlación (R).

Al representar el Mg vs el Al octaédrico (Figura 4.61) se observa igualmente una correlación negativa para las muestras cercanas ( $R = -0.7570$ ), siendo más baja en las esmectitas de las muestras lejanas ( $R = -0.4055$ ) (Figura 4.61b), tal y como sucedía en las muestras de los perfiles superficiales. Por lo que se refiere a las muestras del sondeo SE6, se observa una buena correlación negativa entre el Mg y el Al ( $R = -0.8828$ ) (Figura 4.61c). También se aprecia que casi la mitad de las esmectitas cercanas presentan un contenido mayor en Mg octaédrico que las lejanas, mientras que la otra mitad presentan un contenido similar. Además, unas pocas esmectitas tienen un contenido menor que en las lejanas.

Por último, en ambos gráficos se observa que, en general, para un contenido similar en Al octaédrico, las esmectitas cercanas presentan un contenido mayor en  $\text{Fe}^{3+}$ ; mientras que el Mg es mayor en las esmectitas lejanas (ver Figuras 4.60 y 4.61).

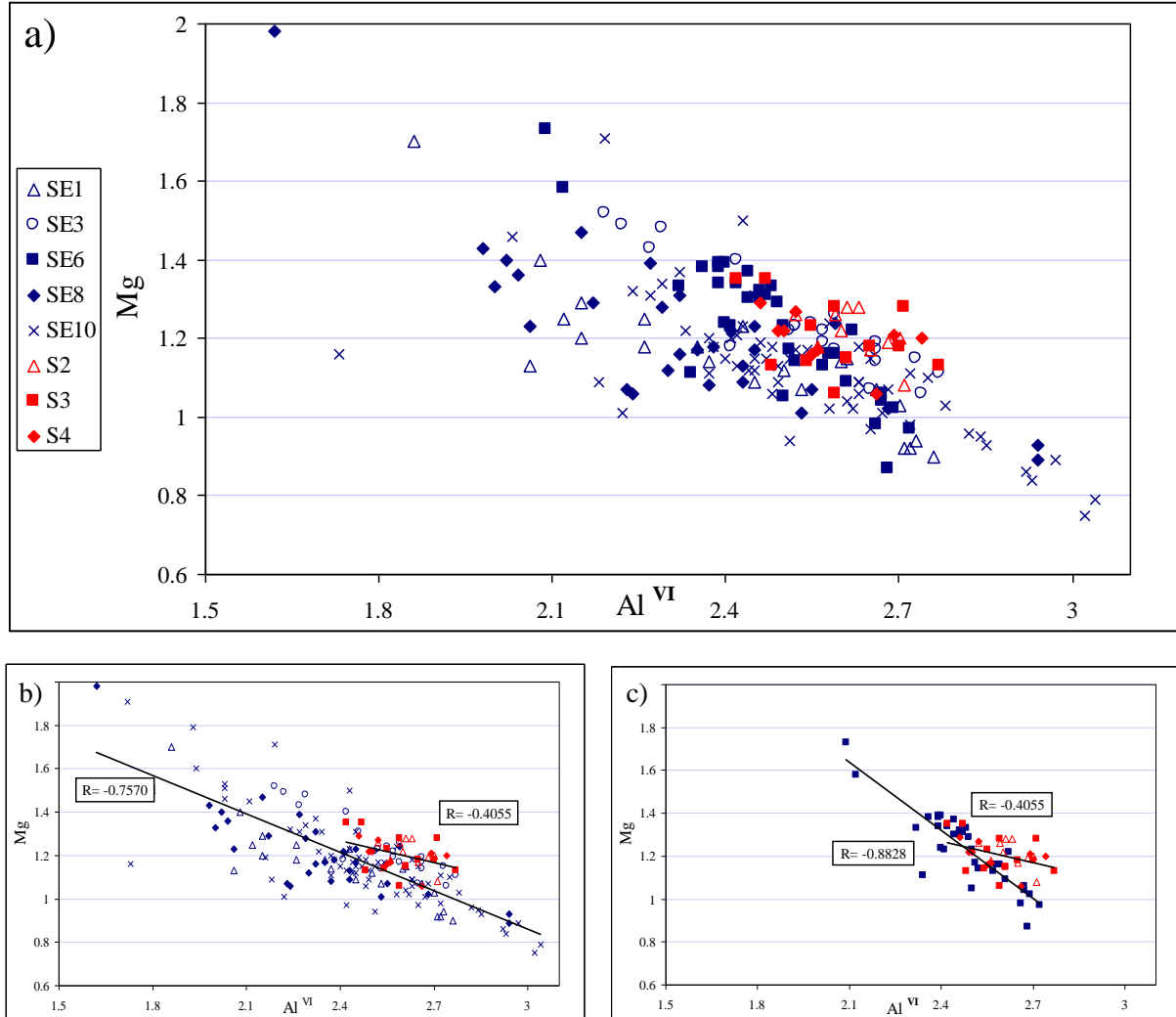


Figura 4.61. **a)** Representación del Mg vs Al octaédricos de las esmectitas de las Tobas Blancas procedentes de los sondeos lejanos (en rojo) y cercanos al domo (en azul). **b)** Esmectitas de los sondeos lejanos y cercanos SE1, SE3, SE8 y SE10. **c)** Esmectitas de los sondeos lejanos y cercano SE6. Se muestran las líneas de tendencia y los coeficientes de correlación (R).

Por otro lado, los cationes octaédricos de las esmectitas se han representado en el diagrama ternario propuesto por Güven (1988) (Figura 4.62). En esta figura se observa, como en los diagramas anteriores, una mayor agrupación de las esmectitas lejanas al domo (en color rojo), las cuales, al igual que ocurría con las de los perfiles superficiales, determinan el punto de partida de dos posibles tendencias evolutivas de las esmectitas cercanas al domo, aunque en este caso no tan claramente cómo en el anterior. La primera es hacia el vértice del  $\text{Fe}^{3+}$  y está definida por las esmectitas de los sondeos SE1 y SE8, mientras que la segunda es hacia el



vértice del Mg, y definida por las esmectitas de los sondeos SE3 y SE6. Las esmectitas de las muestras del sondeo SE10 presentan ambas tendencias evolutivas.

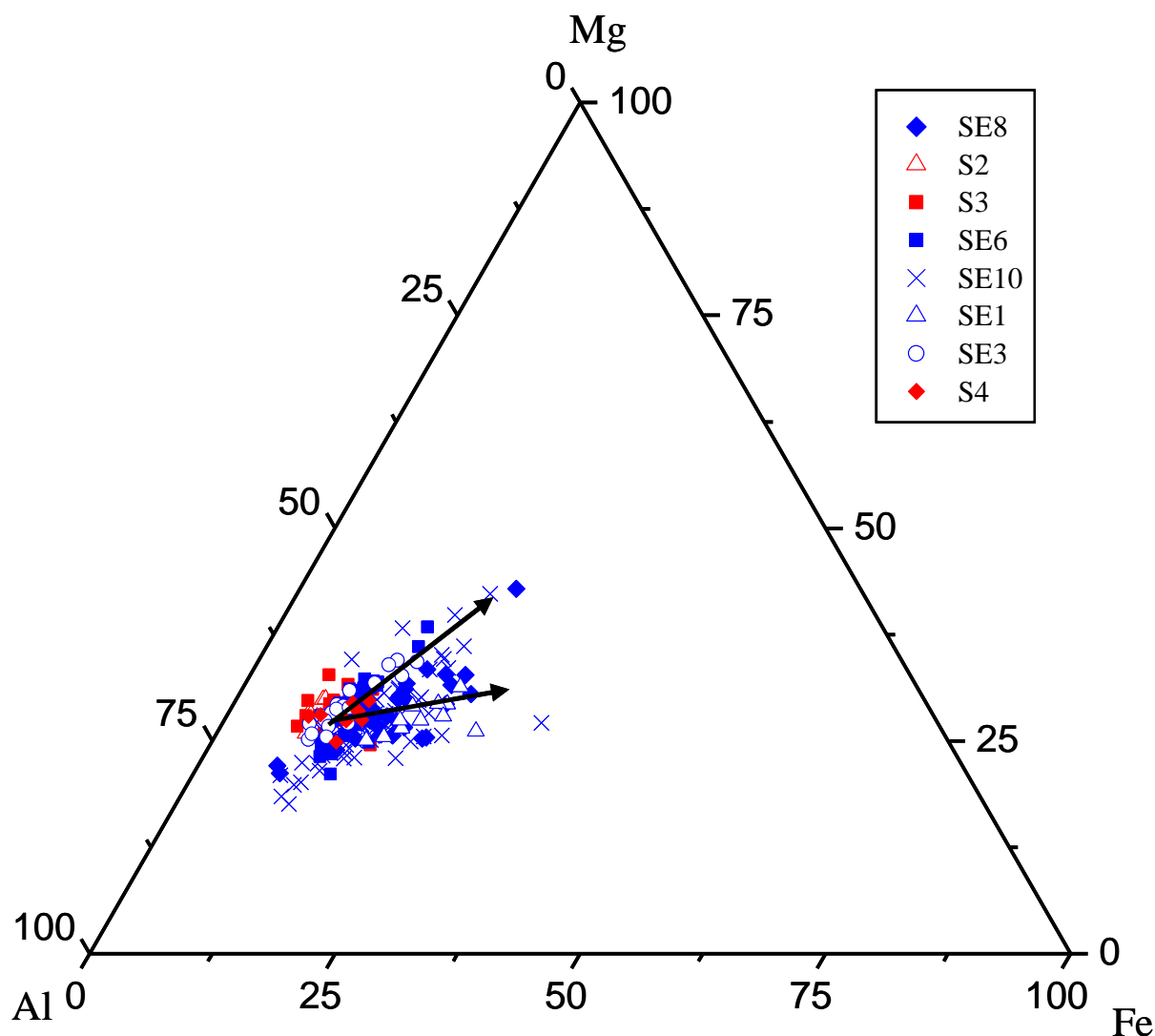


Figura 4.62. Diagrama ternario de Güven (1988) en el que están representados los cationes octaédricos de las esmectitas de las muestras de los sondeos lejanos (en rojo) y próximos al domo (en azul). Las flechas indican las dos tendencias descritas, hacia los términos más ricos en Fe, constituida por las muestras de los sondeos lejanos y los cercanos SE1 y SE8 y hacia términos ricos en Mg, constituida por las muestras de los sondeos lejanos y los cercanos SE3 y SE6.

Las fórmulas estructurales de estas esmectitas se han representado también en el diagrama triangular propuesto por Velde (1985) (Figura 4.63). En este diagrama se observa que tanto las esmectitas lejanas como las cercanas muestran una variación a lo largo de la arista  $2R^3-MR^3$ , teniendo un componente  $3R^2$  (cationes trioctaédricos) bastante constante. De hecho, lo que varía en estas muestras es el número de cationes dioctaédricos y la carga interlamina. Solamente algunas partículas de esmectita procedentes de muestras cercanas al domo presentan un valor del componente  $3R^2$  ligeramente mayor que el de las esmectitas de las

muestras lejanas, lo que es indicativo de su mayor carácter trioctaédrico. No obstante, conviene advertir que las fórmulas se han calculado considerando que todo el Fe está en forma de  $\text{Fe}^{3+}$ , ya que la técnica de EDX no distingue el estado de valencia de ningún catión.

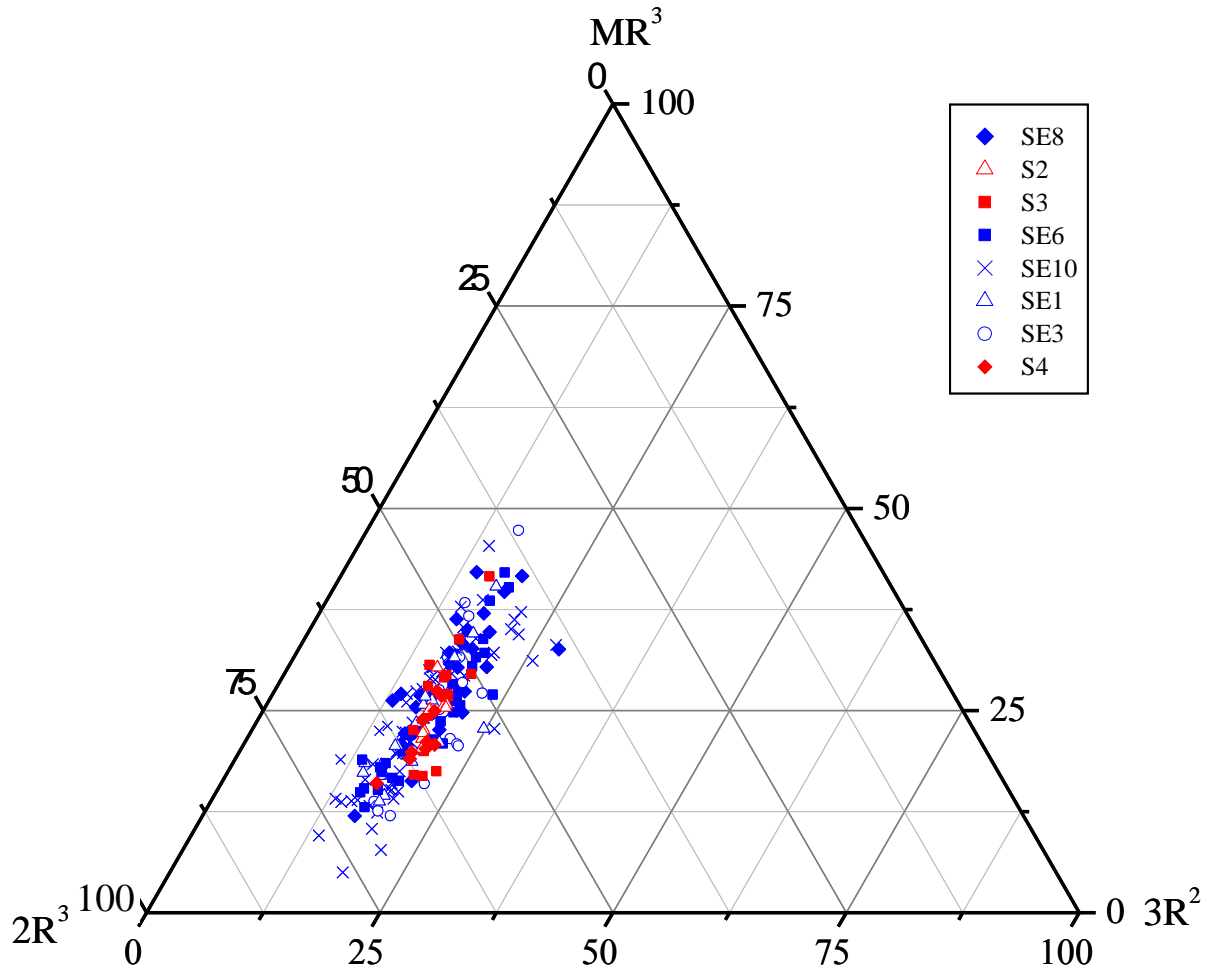


Figura 4.63. Representación sobre el diagrama de Velde (1985) de las fórmulas estructurales de las esmectitas de las Tobas Blancas procedentes de los sondeos lejanos (en rojo) y cercanos al domo (en azul).  $\text{MR}^3 = \text{Na} + \text{K} + 2\text{xCa}$ ;  $2\text{R}^3 = [(\text{Al} + \text{Fe}^{3+}) - \text{MR}^3]/2$ ;  $3\text{R}^2 = (\text{Mg} + \text{Fe}^{2+})/3$ .

La proyección de las fórmulas estructurales de las esmectitas estudiadas sobre el diagrama ternario pirofilita, celadonita, moscovita, propuesto por Newman y Brown (1987) (Figura 4.64), muestra que la mayoría se proyectan sobre el campo de las esmectitas, con carga interlaminaar  $<1$ . Además, se observa que las esmectitas de los sondeos lejanos se proyectan próximas al lado pirofilita-celadonita del triángulo, con un predominio de la carga octaédrica y una carga interlaminaar comprendida entre 0.3 y 0.8 p.c.u.; mientras que las esmectitas cercanas al domo presentan una gran dispersión de valores, tanto de la carga octaédrica/tetraédrica, como de la interlaminaar. En consecuencia, estas esmectitas se proyectan, en continuidad, desde la arista celadonita-pirofilita (carga octaédrica) a la de

moscovita-pirofilita (carga tetraédrica) y, por lo tanto, entre los términos montmorillonita y beidellita. Conviene destacar, además, que un gran número de partículas de esmectita presentan una carga interlamina mayor que la de las esmectitas lejanas, fundamentalmente las procedentes de las muestras de los sondeos SE6, SE8 y SE10, que son los más cercanos al domo.

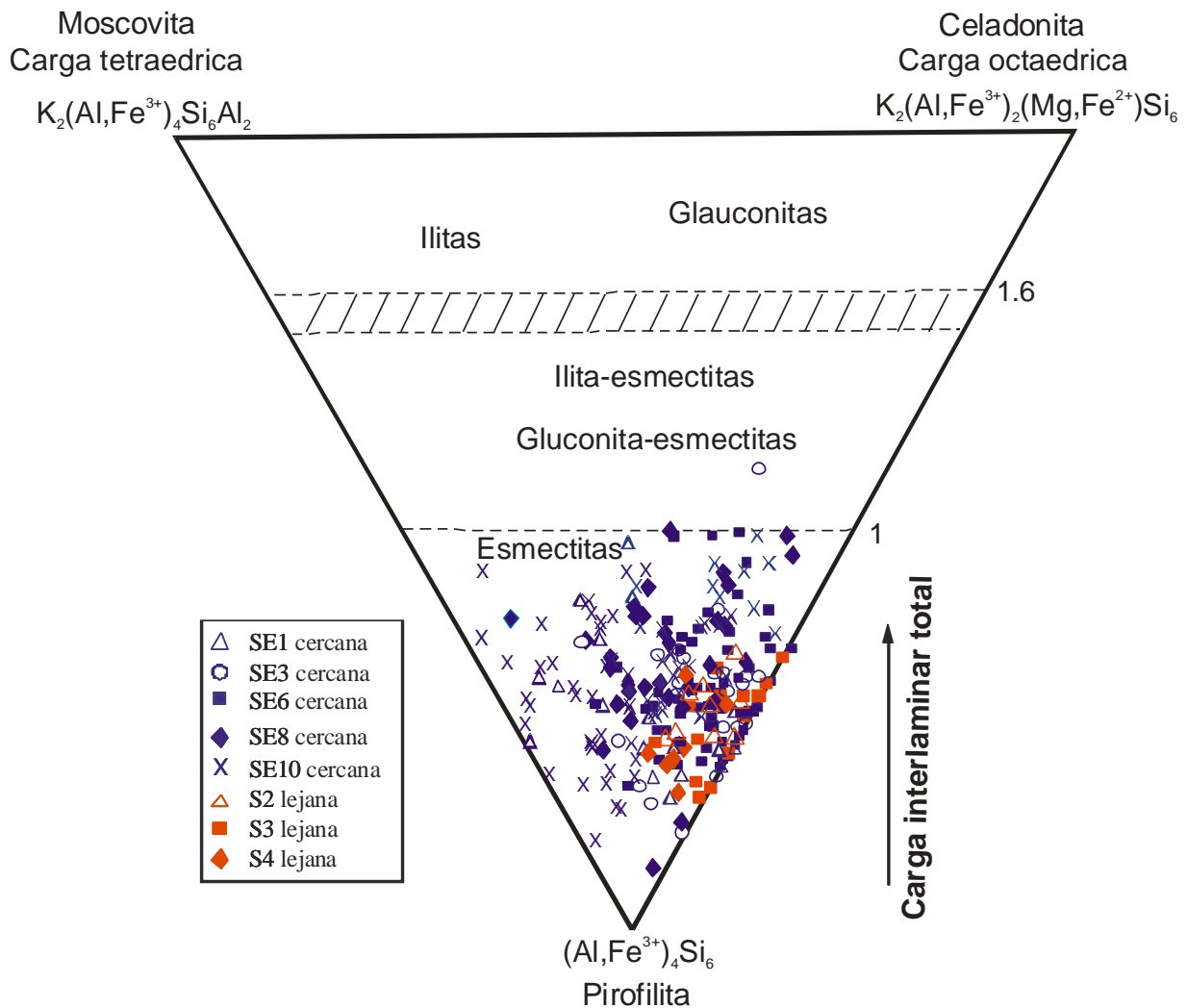


Figura 4.64. Proyección sobre el diagrama ternario de Newman y Brown (1987) de las fórmulas estructurales de las esmectitas de las Tobas Blancas procedentes de los sondeos lejanos (en rojo) y cercanos al domo (en azul). Las partículas próximas al vértice pirofilita-celadonita representan a las esmectitas con mayoría de carga octaédrica y las próximas al vértice pirofilita –moscovita a las que presentan mayoría de carga tetraédrica.

En resumen, se puede decir que todos los gráficos ponen de manifiesto una mayor variabilidad en la composición de las esmectitas cercanas al domo, al igual que ocurre con las esmectitas procedentes de los perfiles superficiales. Además, se observa una variación química continua desde las esmectitas de las muestras lejanas a las esmectitas cercanas al domo, más ricas en Fe y Mg. Ambas esmectitas se superponen parcialmente. Las esmectitas

lejanas tienen un predominio de carga octaédrica, mientras que las cercanas presentan una carga entre octaédrica y tetraédrica, además de una mayor carga interlaminar.

*ii) Esmectitas trioctaédricas o de composición intermedia procedentes de los sondeos cercanos al domo*

Como ya se ha comentado, en las muestras de la formación Tobas Blancas de los sondeos cercanos al domo se ha identificado, mediante DRX y MEB+EDX, esmectita trioctaédrica o de composición intermedia entre di y trioctaédrica rica en Fe y Mg. Con el fin de definir con más precisión este mineral, se han realizado análisis químicos, mediante MET+EDX, sobre partículas aisladas de tres muestras (SE3M12, SE8M3 y SE10M12) y mediante MEB+EDX, sobre láminas delgadas y pulidas de otras dos (SE6M10 y SE6M15).

Los análisis químicos y las fórmulas estructurales de las esmectitas analizadas, ricas en Fe y Mg, de las muestras SE3M12, SE8M3 y SE10M12 están recogidos en la Tabla 4.19. Estas esmectitas presentan unos contenidos medios en  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , comprendidos entre 51.95 y 55.56 %, y entre 11.67 y 15.40 %, respectivamente; mientras que los contenidos en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y MgO son muy altos, variando entre 15.71 y 16.17 % y entre 13.63 y 14.68 %, respectivamente. En todas ellas la concentración de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  es mayor que la de MgO. Una excepción es el análisis de la partícula 5 de la muestra SE10M12, que presenta proporciones más bajas en  $\text{SiO}_2$  y mayores en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que el resto de las partículas. Esta partícula, de acuerdo con su composición, se asemeja a la de una corrensita (Newman y Brown, 1987).

Tabla 4.19. Composición química obtenida mediante MET+EDX y fórmulas estructurales de las esmectitas de composición intermedia entre di y trioctaédricas de las muestras SE3M12, SE8M3 y SE10M12 (cercanas al domo).

Óxidos %	SE3M12					SE8M3								SE10M12						
	1	2	3	Media	σ	1	2	3	4	5	6	Media	σ	1	2	3	4	Media	σ	5*
SiO <sub>2</sub>	56.95	57.09	52.63	55.56	2.54	55.26	53.68	53.8	55.25	55.95	56.09	55.01	1.04	52.27	51.49	52.36	51.69	51.95	0.43	41.41
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.13	10.92	11.95	11.67	0.65	11.38	10.51	10.68	12.71	12.67	14.22	12.03	1.43	14.33	14.13	12.55	20.57	15.40	3.54	22.28
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.18	16.36	16.97	16.17	0.91	15.82	17.8	17.48	15.65	13.58	13.94	15.71	1.74	16.1	16.36	17.18	14.39	16.01	1.17	16.44
MgO	14.08	14.57	15.35	14.67	0.64	12.72	15.26	14.9	13.21	13.96	11.72	13.63	1.34	15.32	16.15	15.86	11.39	14.68	2.22	17.92
K <sub>2</sub> O	0.01	0.02	0.09	0.03	0.05	1.28	0.26	0.31	0.59	0.84	0.72	0.67	0.38	0.09	0.07	0.18	0.10	0.11	0.05	0.79
CaO	0.75	0.64	0.76	0.72	0.07	0.51	0.53	0.53	0.74	0.73	0.58	0.60	0.10	0.76	0.95	1.17	1.23	1.03	0.22	0.54
Na <sub>2</sub> O	0.63	0.5	2.05	1.06	0.86	3.03	1.95	2.30	1.86	2.28	2.72	2.36	0.45	0.99	0.85	0.69	0.66	0.80	0.15	0.51
TiO <sub>2</sub>	0.28	0.09	0.20	0.19	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.14	0.01	0.00	0.03	0.05	0.06	0.14
Fórmula estructural en base a O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>																				O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>
Cationes Tetraédricos																				
Si	7.15	7.19	6.75	7.03	0.24	7.08	6.89	6.91	7.01	7.08	7.08	7.01	0.09	6.65	6.57	6.70	6.50	6.61	0.09	12.59
Al <sup>IV</sup>	0.85	0.81	1.25	0.97	0.24	0.92	1.11	1.09	0.99	0.92	0.92	0.99	0.09	1.35	1.43	1.30	1.50	1.40	0.09	3.41
Σ	8.00	8.00	8.00	8.00	0.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	0.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	0.00	16.00
Cationes Octaédricos																				
Al <sup>VI</sup>	0.94	0.81	0.56	0.77	0.19	0.80	0.48	0.53	0.91	0.97	1.20	0.82	0.27	0.8	0.69	0.59	1.55	0.91	0.44	4.57
Fe <sup>3+</sup>	1.43	1.55	1.64	1.54	0.11	1.52	1.72	1.69	1.49	1.29	1.32	1.51	0.18	1.54	1.57	1.65	1.36	1.53	0.12	4.17
Mg	2.63	2.73	2.93	2.76	0.15	2.43	2.92	2.85	2.50	2.63	2.21	2.59	0.27	2.90	3.07	3.02	2.14	2.78	0.43	8.12
Ti	0.03	0.01	0.02	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.04
Σ	5.03	5.10	5.15	5.05	0.13	4.75	5.12	5.07	4.90	4.89	4.73	4.91	0.16	5.26	5.33	5.26	5.05	5.22	0.12	16.86
Carga	0.49	0.58	0.54	0.54	0.05	0.18	0.44	0.36	0.20	0.04	0.02	0.21	0.17	0.82	0.92	0.76	1.01	0.88	0.11	-
%Fe <sup>3+</sup>	29.0	30.45	31.97	30.47	1.49	32.0	33.59	33.33	30.41	26.38	27.91	30.60	2.95	29.39	29.46	31.37	26.93	29.29	1.82	24.73
Fe/(Fe+Mg)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.339
Cationes Interlaminares																				
Ca	0.10	0.09	0.10	0.10	0.01	0.07	0.07	0.07	0.10	0.1	0.08	0.08	0.01	0.1	0.13	0.16	0.17	0.14	0.03	0.18
K	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.21	0.04	0.05	0.10	0.14	0.12	0.11	0.06	0.01	0.01	0.03	0.02	0.02	0.01	0.31
Na	0.15	0.12	0.51	0.26	0.22	0.75	0.49	0.57	0.46	0.56	0.67	0.58	0.11	0.24	0.21	0.17	0.16	0.20	0.04	0.30
Carga	0.35	0.21	0.62	0.39	0.21	1.10	0.67	0.76	0.76	0.90	0.95	0.86	0.16	0.45	0.48	0.52	0.52	0.49	0.03	0.97

\*: En este análisis el Fe está como FeO y la fórmula estructural se ha calculado como una corrensitá.

En cuanto a la fórmula estructural, ajustada sobre la base de  $O_{20}(OH)_4$ , las esmectitas de todas las muestras se caracterizan por tener un predominio de la carga tetraédrica, con un valor medio que varía entre 0.97 y 1.40 p.c.u., mientras que la carga octaédrica presenta unos valores entre 0.21 y 0.88 p.c.u. La suma de cationes octaédricos varía entre 4.91 y 5.22 p.c.u., y presenta un contenido de cationes de Fe entre 1.51 y 1.54 y de Mg entre 2.59 y 2.78, siendo el principal catión octaédrico el Mg, seguido por el Fe y el Al. Además, todas las esmectitas tienen un contenido en cationes de Fe en la capa octaédrica aproximadamente del 30 %, por lo que se consideran esmectitas ricas en Fe. En consecuencia, estas esmectitas se corresponden con términos intermedios entre beidellitas y saponitas ricas en Fe (Newman y Brown, 1987).

El análisis químico correspondiente al punto 5 de la muestra SE10M12 (ver Tabla 4.19), que se asemeja al de una corrensita, se ha ajustado sobre la base de  $O_{20} (OH)_{10}$ . Presenta un predominio de la carga tetraédrica y un contenido en cationes octaédricos de 16.86, que es próximo al de una corrensita ideal, la cual sería de 18 p.c.u. El Fe ocupa el 25 % de la capa octaédrica y el Mg ocupa el 48 %. Según Brigatti y Poppi (1984) el Mg en una corrensita ocuparía del 40 al 80 %. Además, el valor de la proporción  $Fe/(Fe+Mg)$  es de 0.34. Todos estos datos indican que este análisis está dentro del rango de la corrensita (Brigatti y Poppi, 1984; Inoue y Utada, 1991).

En la Tabla 4.20 se recoge la composición química obtenida mediante MEB+EDX y las fórmulas estructurales de las esmectitas analizadas de las muestras SE6M10 y SE6M15, representativas de las Tobas Blancas grisáceas. Se observa que estas esmectitas presentan una composición química muy similar. Ambas se caracterizan por presentar unos contenidos menores en  $SiO_2$  y  $Al_2O_3$  que las muestras anteriores (S3M12, S8M3 y S10M12), con un valor medio del 50 y 8 %, respectivamente. Sin embargo, los valores de  $Fe_2O_3$  y MgO son mayores, los cuales varían entre 23 y 24 % y entre 16.6 y 17 %, respectivamente, siendo el contenido en  $Fe_2O_3$  también más alto que el de MgO. Las diferencias en la composición química de estas muestras, podría estar relacionada con las diferencias de color existentes entre ellas, ya que estas son más grisáceas, lo que sugiere que son más reducidas y, por lo tanto, con una proporción mayor de  $Fe^{2+}$ . Además, esta razón podría explicar por qué las esmectitas de estas muestras presentan una distribución diferente en los diagramas binarios  $Fe^{3+}$  y Mg vs Al octaédricos, explicados anteriormente (ver Figuras 4.60 y 4.61). En la Figura 4.65 se muestra el aspecto de la esmectita de la muestra SE6M10, en la que se han hecho los análisis EDX de los puntos 1 y 2, que se recogen en la Tabla 20.

Tabla 4.20. Composición química obtenida mediante MEB+EDX y fórmulas estructurales de las esmectitas de composición intermedia entre di y trioctaédricas de las muestras SE6M10 y SE6M15 (cercanas al domo).

Óxidos %	SE6M10								SE6M15									
	1	2	3	4	5	6	Media	σ	1	2	3	4	5	6	7	8	Media	σ
SiO <sub>2</sub>	57.11	50.24	48.36	49.38	50.06	50.91	49.79	0.97	50.43	49.6	49.07	50.5	51.37	54.08	50.24	51.59	50.86	1.36
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.77	7.83	7.09	8.07	8.47	9.18	8.13	0.77	8.70	8.47	7.95	8.33	7.52	6.75	7.26	7.98	7.87	0.70
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.13	23.39	27.53	25.32	23.1	20.84	24.04	2.52	21.8	24.07	24.88	23.66	23.04	18.6	25.99	21.53	22.95	0.93
MgO	11.16	16.71	14.96	15.87	16.66	17.89	16.42	1.09	17.18	16.24	16.58	16.2	17.11	19.66	15.58	17.69	17.03	0.68
K <sub>2</sub> O	1.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.21	0.06	0.01
CaO	2.08	2.36	2.45	1.99	2.22	1.62	2.13	0.33	1.57	2.19	1.65	1.49	1.49	1.24	1.59	0.84	1.51	0.31
Na <sub>2</sub> O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.55	0.00	0.48	0.36	0.00	0.00	0.00	0.37	0.22	0.18
MnO	0.00	0.00	0.35	0.00	0.00	0.00	0.07	0.16	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Fórmula estructural en base a O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>																	
	Cationes Tetraédricos																	
Si	7.25	6.57	6.43	6.49	6.54	6.59	6.52	0.06	6.57	6.5	6.46	6.59	6.68	6.93	6.60	6.68	6.63	0.14
Al <sup>IV</sup>	0.75	1.21	1.11	1.25	1.3	1.41	1.26	0.11	1.39	1.31	1.23	1.28	1.15	1.02	1.12	1.22	1.22	0.12
Σ Cationes	8.00	7.78	7.54	7.74	7.84	8.00	7.78	0.17	7.96	7.81	7.69	7.87	7.83	7.95	7.72	7.90	7.84	0.01
	Cationes Octaédricos																	
Al <sup>VI</sup>	0.86	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe <sup>3+</sup>	1.73	2.3	2.75	2.5	2.27	2.03	2.37	0.27	2.14	2.37	2.46	2.32	2.25	1.79	2.57	2.1	2.25	0.10
Mg	2.11	3.26	2.96	3.11	3.24	3.45	3.20	0.18	3.34	3.17	3.25	3.15	3.32	3.75	3.05	3.41	3.31	0.11
Mn	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Σ Cationes	4.70	5.56	5.75	5.61	5.51	5.48	5.58	0.11	5.47	5.54	5.71	5.48	5.57	5.55	5.62	5.54	5.56	0.01
Carga	0.01	1.41	2.17	1.72	0.84	0.99	1.43	0.54	1.09	1.45	1.89	1.27	1.40	0.88	1.81	1.12	1.36	0.09
%Fe <sup>3+</sup>	36.81	41.37	47.83	44.56	41.20	37.04	41.47	4.27	39.12	42.78	43.08	42.34	40.39	32.25	45.73	37.91	40.45	4.13
	Cationes Interlaminares																	
Ca	0.28	0.33	0.35	0.28	0.31	0.22	0.30	0.05	0.22	0.31	0.23	0.21	0.21	0.17	0.22	0.12	0.21	0.04
K	0.17	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.01	0.00
Na	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.14	0.00	0.12	0.09	0.00	0.00	0.00	0.09	0.06	0.05
Carga	0.74	0.66	0.70	0.56	0.62	0.44	0.60	0.10	0.61	0.61	0.59	0.51	0.41	0.34	0.45	0.36	0.49	0.13

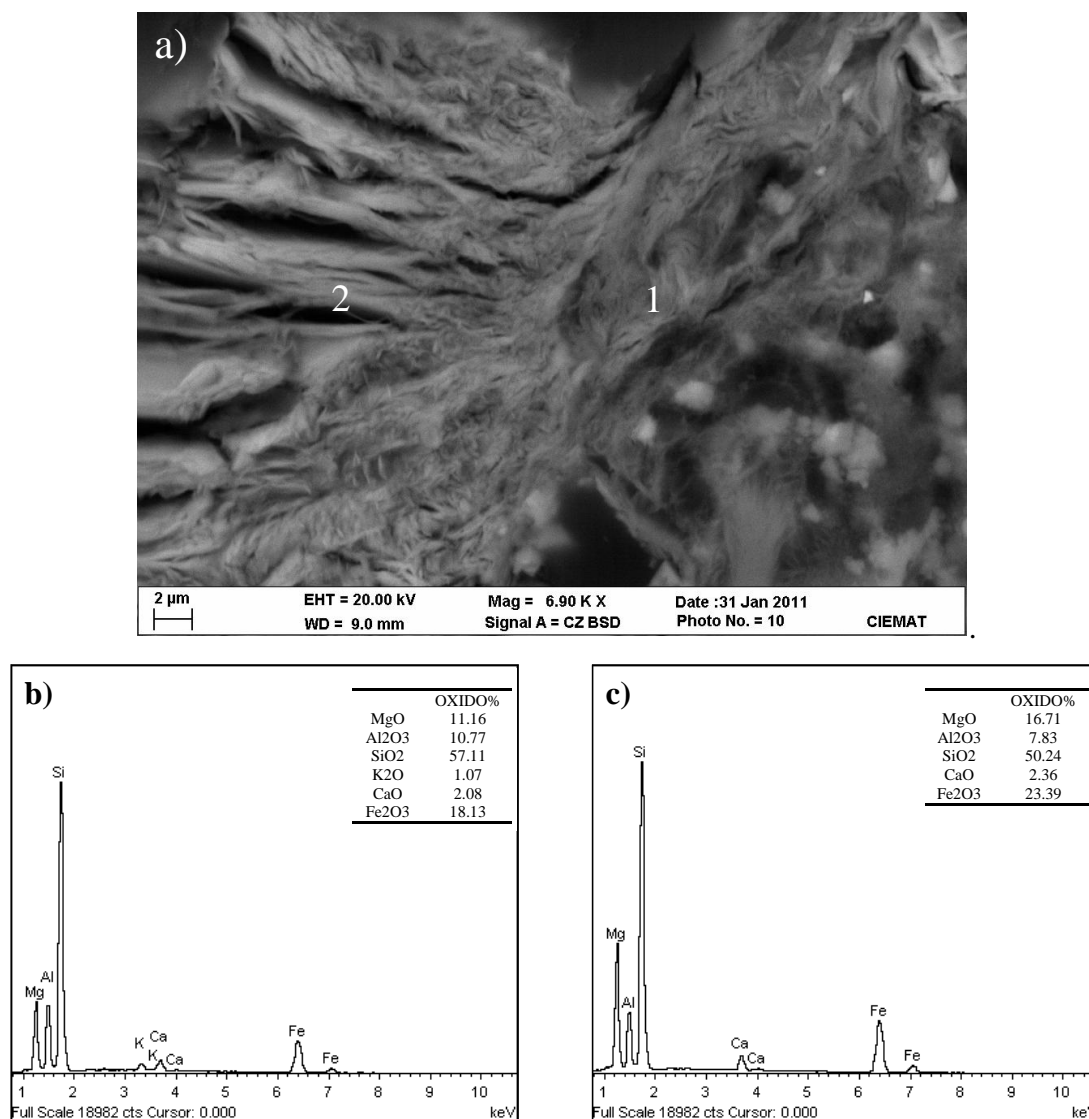


Figura 4.65. **a)** Imagen MEB en electrones retrodispersados de una lámina delgada de la muestra SE6M10, en la que se han hecho los análisis mediante EDX. En dicha imagen se observa la transformación de una beidellita rica en Fe (1) a una saponita también rica en Fe (2). **b)** Espectro EDX de la beidellita rica en Fe (1). **c)** Espectro EDX de la saponita rica en Fe (2).

Las fórmulas estructurales se han calculado sobre la base de  $O_{20} (OH)_4$ , teniendo en cuenta que todo el Fe está como  $Fe_2O_3$ . En dichas fórmulas, excepto la de la partícula 1 de la muestra SE6M10 (Tabla 4.20 y Figura 4.65a y b), se observa que la suma de cationes en la capa tetraédrica es menor que 8, y comprendida entre 7.54 y 7.95. Este hecho probablemente es debido a la existencia de  $Fe^{2+}$ , de manera que la suma de  $FeO + Fe_2O_3$  sería menor que el valor dado para el  $Fe_2O_3$  total. En consecuencia, el recalcu lo a 100 haría que aumentar an todos los restantes óxidos. La probable existencia de  $Fe^{2+}$  se sugiere por el color gris de las muestras y, como se explicará más adelante, por los datos obtenidos mediante espectroscopia Mössbauer. En cualquier caso, la baja o nula cantidad de Al en posiciones octaédricas, así como que la suma de cationes octaédricos ( $Fe^{3+}$  y Mg) sea aproximadamente de 5.50, siendo el Mg el



cación mayoritario, permite clasificar a estas esmectitas como saponitas ricas en Fe, tal y como las definió Newman y Brown (1987). Por otro lado, el análisis de la partícula 1 de la muestra SE6M10 presenta un predominio de la carga tetraédrica, la suma de cationes octaédricos es de 4.70, siendo el principal catión octaédrico el Mg, seguido por el Fe y el Al. Además, tiene un contenido en cationes de Fe en la capa octaédrica aproximadamente del 37 %, por lo que se considera una beidellita rica en Fe. Además, las relaciones texturales observadas en la Figura 4.65 sugieren un proceso de transformación de la beidellita rica en Fe (punto 1) a una saponita rica también en Fe (punto 2).

Por otro lado, el contenido en cationes octaédricos de las esmectitas de las muestras SE1M7, SE3M12, SE8M3, SE10M12 y SE10M17, en las que coexisten montmorillonitas, beidellitas y esmectitas de composición intermedia entre beidellitas y saponitas (ver Tablas 4.18 y 4.19), se ha proyectado en un diagrama  $\text{Al}^{\text{VI}} (+\text{Fe}^{3+})$  vs  $\text{Mg} (+\text{Fe}^{2+})$  (Figura 4.66). Este diagrama sirve para representar las esmectitas dioctaédricas, trioctaédricas y las de composición intermedia entre ambas. El límite del dominio dioctaédrico fue establecido por Weaber y Pollard (1973), considerando que las esmectitas dioctaédricas contienen, al menos, el 65% de los sitios octaédricos ocupados por cationes trivalentes; es decir, 2.6 cationes  $\text{R}^{3+}$  de un total de 4. El límite del dominio trioctaédrico, establecido por Foster (1960), corresponde al 66.6 % de sitios octaédricos ocupados por cationes divalentes; es decir, 4 cationes  $\text{R}^{2+}$  de un total de 6. Las esmectitas intermedias serían, por lo tanto, aquellas que tienen una ocupación intermedia de la capa octaédrica. En la Figura anteriormente citada se observa que la mayoría de las esmectitas se sitúan en el dominio de las esmectitas dioctaédricas, aunque una proporción significativa se proyectan dentro del *gap* químico definido por Foster (1960) y Weaber y Pollard (1973). Estas esmectitas se corresponderían con aquellas de composición intermedia entre las di y trioctaédricas. La existencia de este *gap* químico hizo sugerir a estos autores la inexistencia de continuidad entre las esmectitas di y trioctaédricas. Sin embargo, al considerar individualmente las muestras estudiadas en este trabajo se observa una continuidad desde las esmectitas di a las de composición intermedia, las cuales tienden hacia términos trioctaédricos, especialmente las correspondientes a las muestras SE3M12 y SE8M3. Este hecho, que parece contradecir la hipótesis de Foster (1960) y Weaber y Pollard (1973), estaría de acuerdo con un proceso de transformación de la esmectita dioctaédrica a una intermedia entre di y trioctaédrica, tal y como se desprenden de las relaciones texturales observadas mediante MEB+EDX. El hecho de no haber representado las muestras del sondeo SE6 se debe a la dificultad de calcular sus respectivas fórmulas estructurales por no disponer de los

datos referentes al  $\text{Fe}^{2+}$ , como se ha expuesto anteriormente. No obstante en estas muestras también se ha observado por MEB+EDX la posible transformación de una beidellita rica en Fe a una saponita también rica en Fe (ver Figura 4.65).

Por último, hay que señalar que otros autores pusieron ya de manifiesto la continuidad cristaloquímica entre las esmectitas di y trioctaédricas (Paquet *et al.*, 1987; Duplay, 1984; Kodoma *et al.*, 1988; Mayayo *et al.*, 2000), aunque otros (Grauby *et al.*, 1993), a partir de datos experimentales, consideran que no existe solución sólida entre ambos tipos de esmectitas, sino que son mezclas físicas de esmectitas di y trioctaédricas.

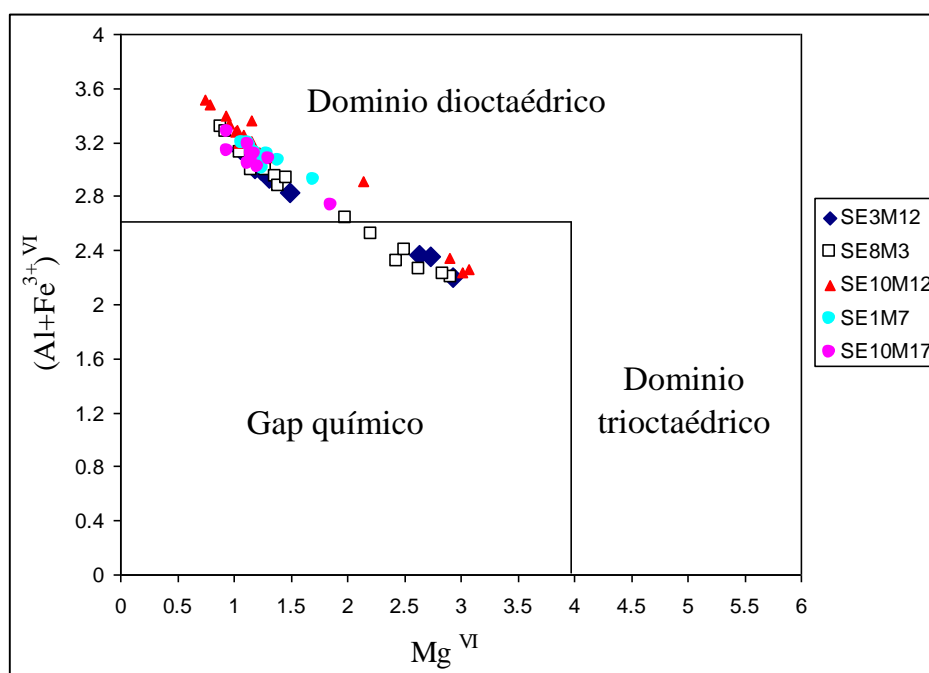


Figura 4.66. Diagrama  $\text{Mg}^{\text{VI}}$  vs  $(\text{Al}+\text{Fe}^{3+})^{\text{VI}}$  mostrando la variabilidad en la composición de las esmectitas analizadas. Obsérvese la continuidad en la composición de las esmectitas dioctaédricas a las de composición intermedia.

Por lo tanto, los datos obtenidos de la composición química y cristaloquímica de las esmectitas de las Tobas Blancas procedentes de sondeos, ponen de manifiesto diferencias entre las esmectitas de las muestras cercanas y lejanas al domo. Por un lado, las esmectitas de las muestras lejanas, presentan una composición química más homogénea y son más ricas en Si y Al. La fórmulas estructurales de todas las esmectitas corresponden a montmorillonitas ricas en Al. Sin embargo, las esmectitas de las muestras cercanas presentan una composición química más heterogénea y, en general, son más ricas en Fe y Mg. Las fórmulas estructurales corresponden a una mezcla de montmorillonitas-Al, montmorillonitas y beidellitas ricas en Fe

y esmectitas de composición intermedia entre beidellitas y saponitas ricas en Fe. Solamente en algunas muestras se ha detectado saponita rica en Fe.

#### ***4.2.2.3. Caracterización química y cristaloquímica de las esmectitas de la formación Mass Flow***

La composición química media y las fórmulas estructurales de las esmectitas de las muestras de la formación *Mass Flow* de los sondeos lejanos al domo están recogidas en la Tabla 4.21. La composición química es, en general, bastante heterogénea, mostrando contenidos en  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  comprendidos entre 53 y 64 % y entre 16 y 23 %, respectivamente. Los contenidos en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{MgO}$  también son variables y comprendidos ambos entre 8 y 11%.

Las fórmulas estructurales de estas esmectitas, a excepción de las de la muestra S1M6, se caracterizan por presentar un predominio de la carga tetraédrica, que varía entre 0.30 y 0.54 p.c.u., y una carga octaédrica variable entre 0.13 y 0.38 p.c.u. Además, el contenido en átomos de Fe está comprendido entre 0.71 y 0.90, y el de Mg entre 1.49 y 1.74, siendo la suma de los cationes octaédricos variable entre 4.41 y 4.53 p.c.u. Estas esmectitas, por la distribución de carga y su contenido en Fe octaédrico, que es >15 %, se clasifican como beidellitas ricas en Fe (Brigatti, 1983). En todas estas esmectitas, el Al es el principal catión octaédrico, seguido por el Mg y el  $\text{Fe}^{3+}$ .

Por lo que se refiere a las esmectitas de la muestra S1M6, aunque también tienen un predominio de la carga tetraédrica, se diferencian de las anteriores por tener un contenido total en cationes octaédricos más alto, aproximadamente 5 p.c.u. Esto es principalmente debido a su mayor contenido en Mg con respecto a las esmectitas anteriormente descritas. Además, tienen un contenido en Fe octaédrico >15 %. Por ello, estas esmectitas se clasifican como esmectitas intermedias entre beidellitas y saponitas ricas en Fe, siendo el Mg el principal catión octaédrico, seguido por el Al y el  $\text{Fe}^{3+}$ .

Tabla 4.21. Composición química media y fórmula estructural de las esmectitas de las muestras procedentes de la formación *Mass Flow* de los sondeos lejanos al domo.

	S1M6 (n= 9)				S2M6 (n=11 )				S3M2 (n=11)				S3M5 (n=11)				S4M3 (n=9)			
Oxidos %	Media	$\sigma$	Max	Min	Media	$\sigma$	Max	Min	Media	$\sigma$	Max	Min	Media	$\sigma$	Max	Min	Media	$\sigma$	Max	Min
SiO <sub>2</sub>	53.57	2.70	55.99	49.35	61.17	1.50	63.65	58.81	62.31	1.38	63.57	60.73	61.14	1.49	63.60	59.43	63.9	1.38	65.67	60.66
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.80	1.24	25.16	21.38	18.35	1.00	20.39	16.87	16.61	1.58	17.85	13.58	16.83	1.44	19.73	14.87	17.58	0.57	18.39	16.74
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.06	1.87	13.22	3.83	9.08	1.31	11.39	7.51	9.67	1.39	12.41	7.50	9.41	1.55	10.68	6.71	7.76	0.62	8.96	7.17
MgO	11.01	1.67	12.64	8.43	8.19	1.05	10.70	7.44	9.36	1.67	12.01	6.41	8.64	0.80	10.25	7.75	8.78	0.80	10.59	7.84
K <sub>2</sub> O	1.27	0.60	2.33	0.33	0.5	0.20	0.88	0.24	0.51	0.25	0.99	0.20	1.52	0.52	2.38	0.51	0.58	0.23	0.93	0.24
CaO	0.72	0.20	1.00	0.37	2.12	0.99	3.65	1.31	1.55	0.40	2.43	0.96	1.80	0.37	2.51	1.24	1.13	0.18	1.35	0.89
Na <sub>2</sub> O	0.72	0.35	1.49	0.29	0.67	0.14	0.94	0.40	0.22	0.37	1.14	0.00	0.54	0.41	1.35	0.00	0.19	0.29	0.54	0.00
Fórmula estructural en base a O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>																				
Cationes Tetraédricos																				
Si	6.64	0.28	7.06	6.24	7.46	0.13	7.63	7.27	7.57	0.10	7.71	7.44	7.52	0.15	7.73	7.35	7.70	0.13	7.88	7.43
Al <sup>IV</sup>	1.36	0.28	1.76	0.94	0.54	0.13	0.76	0.37	0.43	0.10	0.56	0.29	0.48	0.15	0.73	0.27	0.30	0.13	0.57	0.12
Cationes Octaédricos																				
Al <sup>VI</sup>	1.97	0.28	2.39	1.55	2.09	0.19	2.36	1.82	1.95	0.27	2.32	1.47	1.96	0.20	2.22	1.67	2.2	0.13	2.31	1.87
Fe <sup>3+</sup>	0.94	0.18	1.26	0.65	0.85	0.12	1.05	0.68	0.90	0.13	1.15	0.68	0.87	0.15	1.07	0.62	0.71	0.06	0.83	0.65
Mg	2.04	0.32	2.34	1.54	1.49	0.20	1.96	1.33	1.74	0.26	2.21	1.31	1.58	0.15	1.88	1.40	1.58	0.15	1.93	1.41
$\Sigma$	4.94	0.23	5.27	4.61	4.43	0.14	4.69	4.24	4.53	0.16	4.77	4.25	4.41	0.11	4.62	4.28	4.49	0.07	4.62	4.40
% cat. Fe <sup>3+</sup>	18.91	3.00	24.47	14.75	18.85	2.36	22.93	15.53	19.80	2.60	24.52	15.21	19.74	3.13	23.78	14.42	15.72	1.17	17.97	14.67
Cationes Tetraédricos																				
Ca	0.10	0.03	0.13	0.05	0.27	0.14	0.48	0.17	0.2	0.05	0.32	0.15	0.24	0.05	0.33	0.16	0.15	0.02	0.18	0.11
K	0.20	0.10	0.38	0.05	0.07	0.03	0.11	0.04	0.08	0.04	0.12	0.03	0.24	0.08	0.37	0.08	0.09	0.03	0.14	0.04
Na	0.17	0.08	0.35	0.07	0.15	0.03	0.18	0.09	0.05	0.09	0.27	0.00	0.13	0.10	0.32	0.00	0.04	0.07	0.16	0.00
Carga	0.56	0.16	0.84	0.28	0.75	0.30	1.24	0.50	0.53	0.12	0.74	0.36	0.85	0.18	1.07	0.63	0.43	0.11	0.63	0.33
% Carga Tetr	65.10	8.06	79.43	54.32	67.04	18.62	91.33	44.78	65.82	25.83	96.00	25.00	61.36	22.48	100	33	71.78	27.24	100	31

n: número de análisis

#### 4.2.2.4. Caracterización química y cristaloquímica de la corrensitita de la formación *Mass Flow*

Como se dijo en el apartado correspondiente a la caracterización mineralógica, en las muestras de la formación *Mass Flow* de los sondeos lejanos al domo, se ha identificado mediante DRX el interestratificado clorita/esmectita (R1) al 50%, del tipo corrensitita. Este mineral aparece en las muestras del sondeo S1, que es el más próximo al domo. Con el fin de definir con más precisión este mineral, se han realizado análisis químicos, mediante MEB+EDX, sobre fragmentos y láminas delgadas, calculándose además sus fórmulas estructurales y comparándolas con las estudiadas por Inoue y Utada (1991) (Tabla 4.22).

De esta comparación se deduce que la composición química de la corrensitita de la muestra S1M5 es similar a la obtenida por los autores anteriormente mencionados, mientras que la composición de la corrensitita de la muestra S1M3 es ligeramente diferente. Estas diferencias pueden ser debidas a las variaciones químicas en la composición de la corrensitita y/o al carácter semicuantitativo del método analítico utilizado. En cualquier caso, todos estos datos pueden considerarse como propios de un mineral de la arcilla del tipo corrensitita. En este sentido, Brigatti y Poppi (1984) sugieren que la corrensitita presenta una gran variabilidad química, siendo ésta mayor en la capa octaédrica que en la tetraédrica. Así, a partir de datos de la literatura, estos últimos autores indican que este mineral de la arcilla presenta una ocupación de Mg octaédrico variable entre el 40 y el 80 %, mientras que el Al en la capa tetraédrica varía entre el 15 y el 30 %. En este sentido, la corrensitita aquí estudiada presenta una variación de la ocupación en la capa octaédrica por Mg comprendida entre el 44 y el 50 %; mientras que la del Al tetraédrico varía entre el 16 y el 21 %. Además, el contenido total de cationes octaédricos de estas partículas de corrensitita varía entre 16.90 y 17.91 p.c.u., valores muy próximos a los de una corrensitita ideal que es de 18 p.c.u.

Por otro lado, la relación  $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})$  de la corrensitita de la formación *Mass Flow* varía entre 0.35 y 0.46, valores que se encuentran en el rango obtenido por Inoue y Utada (1991) (ver Tabla 4.22). En el caso de que los valores de esta relación superasen el 0.5, el mineral de la arcilla sería ya una clorita (Brigatti y Poppi, 1984).

Como se ha mencionado anteriormente, las relaciones texturales de los minerales de la arcilla de estas muestras, observadas mediante MEB+EDX (ver Figura 4.49), sugieren que la

corrensita se formó a partir de las esmectitas de composición intermedia entre beidellita y saponita rica en Fe, tal y como se ha observado a partir de la fórmula estructural (ver Tabla 4.21), pasando por un estadio intermedio que estaría representado por saponita rica en Fe.

Tabla 4.22. Composición química media y fórmula estructural de la corrensita de la formación *Mass Flow*, calculadas sobre la base de  $O_{40}(OH)_{20}$ , según Newman y Brown (1987) y Beaufort y Meunier (1994).

Óxidos	S1M5	S1M4				(Inoue y Utada, 1991)	
%	Punto 1	Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto 4	18-360	16-60
SiO <sub>2</sub>	39.49	43.73	43.50	43.75	43.73	39.42 (*)	36.83 (*)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.98	19.23	18.89	18.27	18.59	15.54	17.89
FeO	25.13	18.11	18.62	18.00	18.85	19.21	23.40
MgO	16.41	17.97	17.43	18.74	17.18	24.54	20.44
K <sub>2</sub> O	0.00	0.00	0.15	0.91	0.00	0.00	0.05
CaO	0.42	0.95	1.14	0.33	1.21	0.90	1.33
MnO	0.57	0.35	0.28	0.00	0.43	0.40	0.09
Número de cationes en base a $O_{40}(OH)_{20}$							
Cationes Tetraédricos							
Si	12.57	13.30	13.31	13.37	13.39	12.30	11.75
Al <sup>IV</sup>	3.43	2.70	2.69	2.63	2.61	3.70	4.25
Σ	16.00	16.00	16.00	16.00	16.00	16.00	16.00
Cationes Octaédricos							
Al <sup>VI</sup>	3.31	4.20	4.12	3.94	4.09	2.02	2.47
Fe <sup>+2</sup>	6.67	4.60	4.75	4.59	4.82	5.00	6.23
Mg	7.78	8.14	7.94	8.53	7.85	11.41	9.71
Mn	0.14	0.09	0.07	0.00	0.11	0.14	0.02
Σ	17.91	17.03	16.88	17.06	16.87	18.57	18.43
% cat. Fe <sup>3+</sup>	37.53	27.01	28.14	26.90	28.57	27.17	33.84
Fe/(Fe+Mg)	0.461	0.361	0.374	0.350	0.380	0.305	0.391
Cationes Interlaminares							
Ca	0.14	0.31	0.37	0.11	0.40	0.30	0.44
K	0.00	0.00	0.06	0.35	0.00	0.00	0.00
Carga	0.28	0.62	0.80	0.57	0.80	0.60	0.90

(\*): Estos datos han sido normalizados al 100% para poder hacer las apropiadas comparaciones.

La presencia de corrensita en las muestras de la formación *Mass Flow*, así como de montmorillonita, beidellita y saponita ricas en Fe en las muestras de la formación Tobas Blancas cercanas al domo sugieren que estos minerales podrían ser el resultado de un proceso de alteración de las esmectitas dioctaédricas ricas en Al o Fe originales, dependiendo de la formación a la que pertenezcan, por la acción de soluciones ricas en Fe y Mg. Así, las esmectitas ricas en Al de la Formación Tobas Blancas se transformarían en montmorillonitas y beidellitas ricas en Fe, las cuales, a su vez se transformarían en saponitas ricas en Fe, a través de términos intermedios entre beidellita y saponita rica en Fe. Igualmente, las esmectitas del tipo beidellita de la formación *Mass Flow* del sondeo S1 habrían sido afectadas

por el mismo proceso, originando saponita rica en Fe y corrensita. No obstante, no se puede descartar que el Fe y el Mg, al menos en parte, puedan provenir de la alteración de los minerales ferromagnesianos existentes en ambas formaciones, fundamentalmente en la formación *Mass Flow*.

Por lo que se refiere a la corrensita, Hoffman y Hower (1979); Inoue *et al.* (1984); Inoue (1985; 1987); Liou *et al.* (1985); Chang *et al.* (1986); Bril *et al.* (1996); Robinson y Santana de Zamora (1999) indicaron que este interestratificado se forma normalmente como producto intermedio en el proceso de transformación de la saponita en clorita, al aumentar la temperatura. Varios autores han propuesto que esta transformación sería a través de una secuencia continua de fases interestratificadas clorita/esmectita con aumento de la proporción de láminas de clorita a medida que la alteración progresa, alcanzándose la clorita como una fase estable (Liou *et al.*, 1985; Schiffman y Fridleifsson, 1991; Robinson *et al.*, 2002). Sin embargo, otros autores consideraron que la transformación sería a través de una secuencia discontinua con pasos de esmectita a corrensita y de corrensita a clorita, sin ninguna secuencia intermedia de interestratificación (Inoue y Utada, 1991; Beaufort *et al.*, 1997; Shau y Peaucor, 1992; Schmidt y Robinson, 1997).

En este sentido, Inoue y Utada (1991) estudiaron las condiciones de formación y las características de la corrensita presente en rocas volcanoclásticas del Mioceno de Kamikita (Japón), y concluyeron que este mineral se formó a una temperatura entre 100 y 200° C, la cual fue inducida por un episodio termometamórfico intenso, relacionado con la intrusión de una roca ígnea del tipo cuarzo-diorita hornblédica. Estos autores sugirieron que esta arcilla sería un paso intermedio del proceso de transformación de saponita en clorita, proceso que sería análogo al observado en la formación *Mass Flow* en las cercanías del domo de Morrón de Mateo, el cual llegó solamente a la formación de corrensita.

#### 4. 2. 3. Resumen y conclusiones preliminares

- La composición química de las muestras de las Tobas Blancas procedentes de los perfiles indica, por un lado, que las muestras cercanas al domo presentan un contenido mayor en MnO que las alejadas y, por otro, que la fracción <2 µm de las muestras cercanas son más ricas en Fe, Ti, Mg y Mn que las alejadas al domo.

- La relación  $\text{MgCO}_3 + \text{MnCO}_3 + \text{FeCO}_3 / \text{CaCO}_3$  de la fracción carbonatada en las muestras del nivel de biocalcarenitas cercanas al domo es mayor y más variable que en las lejanas, lo que sugiere un aporte de elementos ferromagnesianos que metasomatizarían la calcita originaria, dando lugar a calcita rica en Mg, Mn y Fe y dolomita rica en Fe.
- La composición química de las esmectitas de las Tobas Blancas pone de manifiesto diferencias entre las muestras cercanas y lejanas al domo, tanto procedan de los perfiles superficiales como de los sondeos. Así, las lejanas tienen una composición química, en general, bastante homogénea y las fórmulas estructurales se corresponden con las de esmectitas dioctaédricas del tipo montmorillonita. Es decir, se trata de esmectitas similares a las de otros yacimientos de bentonita de Cabo de Gata. Por el contrario, las esmectitas de las muestras cercanas se caracterizan por tener en general un mayor contenido en Fe y Mg y una composición química más heterogénea que las de las muestras lejanas. Por ello, sus fórmulas estructurales se corresponden con una mezcla de esmectitas dioctaédricas del tipo montmorillonita, montmorillonitas ricas en Fe y beidellitas también ricas en Fe. Estas dos últimas son mayoritarias en las muestras de los sondeos SE8 y SE10, que son los más cercanos al domo.
- Los gráficos en los que se representan las fórmulas estructurales de las esmectitas dioctaédricas reflejan, por un lado, la mayor variabilidad en la composición de las esmectitas cercanas al domo en relación a las lejanas y, por otro, una variación química continua desde las esmectitas lejanas, en las que predomina la carga octaédrica, a las esmectitas cercanas al domo, con una carga entre octaédrica y tetraédrica, es decir, desde montmorillonitas hacia beidellitas y hacia términos más ricos en Fe y Mg. Además, ambas esmectitas se superponen parcialmente. Este hecho indica una continuidad química de montmorillonitas a beidellitas y, por lo tanto, una posible transformación.
- Además, en las muestras cercanas al domo de la formación Tobas Blancas existen esmectitas con una fórmula estructural intermedia entre beidellitas y saponitas ricas en Fe. Solamente se han detectado esmectitas del tipo saponita rica en Fe en algunas muestras del sondeo SE6.



- Al representar sobre el diagrama  $Mg^{VI} vs (Al+Fe^{3+})^{VI}$  las esmectitas de las muestras de la formación Tobas Blancas cercanas al domo, se observa una continuidad en la composición química entre las esmectitas di y las de composición intermedia, procedentes de la misma muestra, las cuales tienden hacia términos trioctaédricos. Este hecho estaría de acuerdo con un proceso de transformación de la esmectita dioctaédrica en una intermedia entre di y trioctaédrica y corrobora las relaciones texturales observadas mediante MEB+EDX.
- Las esmectitas de la formación *Mass Flow* procedentes de los sondeos alejados del domo corresponden a esmectitas dioctaédricas del tipo beidellitas ricas en Fe, excepto las del sondeo S1 (el más cercano al domo) que son esmectitas con una composición intermedia entre beidellitas y saponitas ricas en Fe. En las muestras de este sondeo (S1) se ha detectado además corrensite, que se analizó químicamente y obtenido las fórmulas estructurales, indicando que son propias de este mineral de la arcilla.
- Las diferencias observadas entre las muestras cercanas y lejanas al domo, así como la existencia de corrensite en la formación *Mass Flow* sugieren que las rocas piroclásticas bentonitizadas y las biocalcarenitas del área de Morrón de Mateo fueron afectadas por un proceso de alteración posterior con aporte de Fe, Mg y Mn.

Por lo tanto, de todo lo expuesto anteriormente, tanto desde el punto de vista mineralógico como geoquímico, y teniendo en cuenta la naturaleza de las diferentes litologías (Biocalcarenitas, Tobas Blancas y los materiales de la formación *Mass Flow*) se sugiere que los principales procesos que dieron lugar a las asociaciones minerales que actualmente se observan en el yacimiento de Morrón de Mateo son los siguientes:

i) Posteriormente al depósito de las Tobas Blancas, las Biocalcarenitas y los materiales del *Mass Flow* se produciría el proceso de bentonitización de los materiales piroclásticos bajo un ambiente marino (Delgado, 1993; Delgado y Reyes, 1993), caracterizado fundamentalmente por la hidratación del vidrio volcánico y la plagioclasa y el intercambio de cationes entre los fluidos y estos minerales, para dar lugar a la formación de la montmorillonita-Al. Durante este proceso se liberaría  $SiO_2$  que precipitaría como cristobalita en ambas formaciones. Además, se liberaría Al y elementos alcalinos, como el Na y K. Este último proceso elevaría la alcalinidad y la salinidad de los fluidos, en el caso de que el sistema fuese lo suficientemente

cerrado (Hay y Sheppard, 1997), y consecuentemente elevaría su relación  $(\text{Na}^+ + \text{K}^+)/\text{H}^+$ , dando lugar a un ambiente fisicoquímico favorable para la formación de las zeolitas (Benito *et al.*, 1998) y el feldespató-K, este último mineral solamente en las Tobas Blancas y *Mass Flow*. De esta manera se explicaría la formación de la montmorillonita-Al, cristobalita y clinoptilolita en las Biocalcarenitas, y de la montmorillonita-Al, cristobalita, clinoptilolita, mordenita y feldespató-K en las Tobas Blancas. En el caso de los materiales del *Mass Flow*, los fragmentos de rocas volcánicas más básicas, así como algunos minerales máficos, se transformarían en beidellitas ricas en Fe.

ii) Después de este primer proceso de alteración, se produciría un proceso incipiente de alteración propilítica originado por fluidos hidrotermales ricos en (Mn) Fe y Mg, que afectaría de forma más intensa a los materiales localizados en zonas más próximas al domo de Morrón de Mateo. Este proceso sería el responsable de la transformación de: i) la calcita del nivel de Biocalcarenitas en grandes placas de calcita rica en Mg, Mn y Fe, y en dolomita rica en Fe; ii) las montmorillonitas-Al de las Tobas Blancas en montmorillonitas y beidellitas ricas en Fe y Mg; iii) las beidellitas ricas en Fe en esmectitas de composición intermedias entre beidellitas y saponitas ricas en Fe y, en menor proporción, en saponitas ricas en Fe, en aquellas zonas donde el proceso propilítico fue más intenso, iv) la beidellita rica en Fe y Mg de la formación *Mass Flow* en una saponita rica en Fe, y en corrensite.

iii) Finalmente, se produjo un proceso supergénico que afectó a los carbonatos y a las arcillas. Dicho proceso dio lugar a: a) la oxidación y disolución parcial de los carbonatos; b) la precipitación de oxihidróxidos-Fe (Mn) y calcita; c) la oxidación de la pirita y la precipitación de oxihidróxidos-Fe con As; d) la neoformación de yeso, barita, óxidos de Mn y nontronita.

### 4.3. CARACTERIZACIÓN ISOTÓPICA

La caracterización isotópica se ha realizado en los carbonatos y las esmectitas procedentes de las muestras de los perfiles superficiales cercanos y alejados al domo. El estudio comprende la determinación de la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  y de los valores  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  de la fracción carbonatada de las muestras del nivel de Biocalcarenitas y de la formación Mixta, así como de los valores  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  de la fracción  $< 2\ \mu\text{m}$  de las muestras de la formación Tobas Blancas.

Los isótopos de Sr ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) aportan información sobre el tipo de agua en la que precipitaron los carbonatos, ya que los carbonatos inalterados conservan el valor de la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de las aguas a partir de las cuales precipitaron. Sin embargo, dado que los procesos posteriores a la formación de los carbonatos pueden alterar dicha señal isotópica, ésta puede aportar información sobre las condiciones y envergadura de dichos procesos. Para poder interpretar los valores de la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de los carbonatos marinos se ha utilizado la gráfica de Veizer *et al.* (1999), la cual representa la variación de los valores de dicha relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en las aguas marinas a lo largo del tiempo geológico, y sirve para compararla con los valores isotópicos obtenidos de los carbonatos objeto de estudio.

Por otro lado, el estudio de los valores  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^{13}\text{C}$  de los carbonatos ofrece información sobre la temperatura a la que estos minerales precipitaron o se transformaron, así como el origen del carbono, respectivamente. En relación al O, la variabilidad isotópica está relacionada con la temperatura y la composición isotópica del agua en equilibrio durante la precipitación de estos minerales. Consecuentemente, la signatura isotópica  $\delta^{18}\text{O}$  de los carbonatos inalterados aportaría, en principio, información directa sobre la temperatura a la que precipitaron, así como sobre las condiciones bajo las cuales se produjeron procesos de alteración que pudieron afectar a estos minerales. Los valores  $\delta^{13}\text{C}$  son unos buenos indicadores de la fuente del carbono que origina cada fase carbonatada. En este sentido, la signatura isotópica del carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ ) de las aguas marinas con respecto al PDB del bicarbonato disuelto en las aguas en equilibrio con el  $\text{CO}_2$  atmosférico tiene un valor próximo a 0 ‰, a temperaturas ambientales (Kroopnick *et al.*, 1972; Kroopnick, 1974), mientras que las aguas meteóricas presentan valores negativos por la contribución de carbono ligero ( $^{12}\text{C}$ ) y procedente de la descomposición de las plantas.

Por último, el estudio de las firmas isotópicas  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^2\text{H}$  de las esmectitas aporta datos sobre la temperatura de formación y/o transformación de estos minerales. Para su interpretación se ha aplicado el método de Delgado y Reyes (1996), válido para temperaturas inferiores a  $150^\circ\text{C}$  y para cuando se dispone solamente de los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^2\text{H}$  de las esmectitas, y no del valor  $\delta^{18}\text{O}$  del agua en equilibrio con dichos minerales.

#### 4.3.1. Valores de la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en los carbonatos de muestras de las formaciones Mixta y Biocalcarenitas

Los valores de la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de los carbonatos de las muestras de la formación Mixta y Biocalcarenitas (Tabla 4.23) están comprendidos entre 0.709219 y 0.709902. Los valores más bajos, de acuerdo con Veizer *et al.* (1999), son similares a los que presentaba el agua del mar en el Tortoniense inferior, hace aproximadamente 11.6 Ma (Figura 4.67b). Esto indica que algunas muestras preservan la señal isotópica de las aguas en las que se formaron. Mientras que los valores más altos pueden ser debidos a procesos de interacción agua/carbonatos que involucraron aguas marinas calentadas y enriquecidas en Sr, como resultado del vulcanismo submarino y/o la probable actividad hidrotermal en la cuenca.

Tabla 4.23. Contenidos en Sr y relaciones  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de la fracción carbonatada de las muestras de las formaciones Mixta y Biocalcarenitas, extraída con la solución Morgan (pH 4.5).

Estándares	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ medido	Reproducibilidad Externa (n)
NBS - 987	$0.71024 \pm 2$	0.710252	0.000004 (106)
Dolerita WS-E	0.706583	0.706596	0.000014 (39)
MUESTRAS	Sr (ppm)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Reproducibilidad Interna
<b>Muestras de Biocalcarenitas</b>			
MTO-3 (cercana)	285	0.709902	0.000014
MTO-6 (cercana)	325	0.709257	0.000014
MTO-9 (cercana)	360	0.709385	0.000021
MTO-12 (lejana)	290	0.709666	0.000043
MTO-13 (lejana)	315	0.709521	0.000021
MTO-16 (lejana)	300	0.709634	0.000100
MTO-17 (lejana)	355	0.709567	0.000014
MTO-20 (cercana)	155	0.709731	0.000050
<b>Muestras Mixtas</b>			
MTO-2 (cercana)	385	0.709308	0.000021
MTO-5 (cercana)	265	0.709219	0.000014
MTO-8 (cercana)	405	0.709465	0.000014
MTO-11b (lejana)	285	0.709797	0.000024
MTO-15 (lejana)	300	0.709681	0.000021
MTO-19 (cercana)	300	0.709241	0.000021

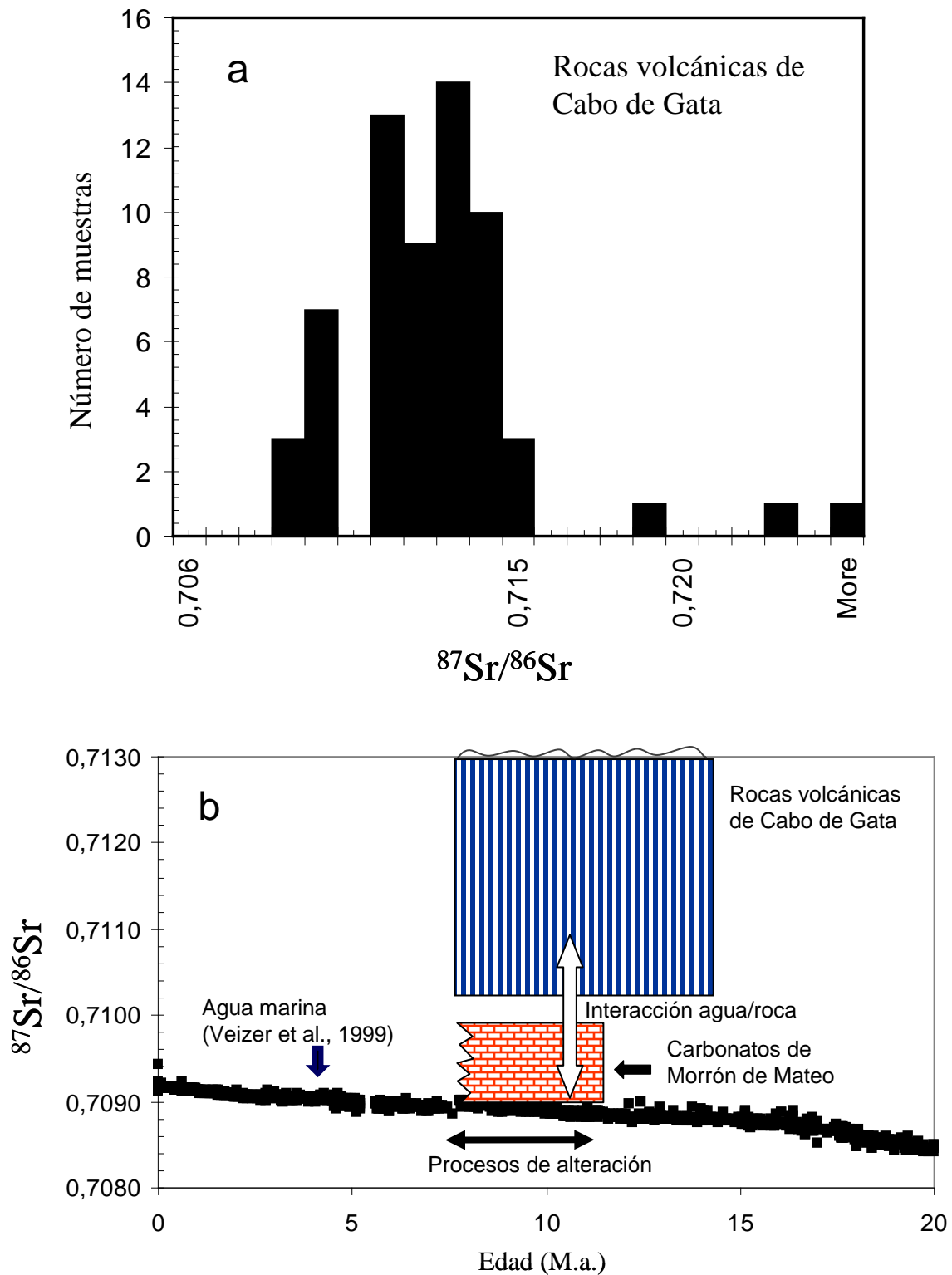


Figura 4.67. **a)** Histograma de frecuencias mostrando los valores  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  más comunes de las rocas volcánicas en la región de Cabo de Gata (Toscani *et al.*, 1990; Arribas *et al.*, 1995; Benito *et al.*, 1999; Turner *et al.*, 1999). **b)** Diagrama en el que se muestran los valores de la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de los carbonatos analizados y de las rocas volcánicas citadas, en relación con la variación secular de la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  del agua del mar, indicando el rango de tiempo de los procesos de interacción agua/roca que probablemente afectaron a los carbonatos.

El histograma de frecuencias de los valores de la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de las rocas volcánicas en la región de Cabo de Gata (Figura 4.67a), recopilados a partir de distintos autores (Toscani *et al.*, 1990; Arribas *et al.*, 1995; Benito *et al.*, 1999; Turner *et al.*, 1999), muestra que estas rocas tienen valores  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  generalmente mayores de 0.7105, lo cuales son mayores que los obtenidos para los carbonatos (ver Figura 4.67b). Por lo tanto, teniendo en cuenta que la formación de biocalcarenitas es de edad Tortoniense inferior (11.6 Ma), y que la actividad volcánica en la región actuó durante un periodo de tiempo comprendido entre 14 y 7.5 Ma (Bellón *et al.*, 1983; Di Bastini *et al.*, 1987; Zeck *et al.*, 2000), los procesos de interacción agua/carbonatos pudieron involucrar aguas marinas calientes y enriquecidas en Sr durante un periodo de unos 4 Ma, periodo que coincide aproximadamente con el final de la actividad volcánica en la región. Sin embargo, no se puede establecer correlación alguna entre los valores  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de las muestras y su localización respecto al domo volcánico, es decir, con la proximidad o lejanía a dicho domo (Pérez del Villar *et al.*, 2005).

#### 4.3.2. Valores $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ de los carbonatos de las muestras de las formaciones Mixta y Biocalcarenitas

Los valores isotópicos  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  de los carbonatos de las muestras mixtas y biocalcarenitas muestran una dispersión relativamente alta (Tabla 4.24), ya que presentan valores comprendidos entre -7.80 y +0.91 ‰ (PDB) y entre -8.40 y -1.00 ‰ (PDB), respectivamente.

Tabla 4.24. Composición isotópica ( $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  vs PDB) de las muestras de las formaciones Mixta y Biocalcarenitas.

CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> EXTRAIDOS			CALCITA (‰)		DOLOMITA (‰)	
PERFILES	LOCALIZACIÓN	MUESTRAS	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$
1	Cercano	MTO-2	-4.28	-4.26	-2.60	-4.44
		MTO-3	-7.80	-4.20	-	-
2	Cercano	MTO-5	0.60	-1.00	0.69	-1.56
		MTO-6	0.70	-4.05	0.91	-4.25
3	Cercano	MTO-8	-1.80	-4.85	-	-
		MTO-9	-0.70	-5.90	-0.30	-6.75
4	Lejano	MTO-11B	-5.98	-5.10	-	-
		MTO-12	-3.35	-5.16	-	-
		MTO-13	-2.10	-8.40	-0.98	-8.30
5	Lejano	MTO-15	-1.95	-2.90	-1.66	-4.15
		MTO-16	-0.85	-3.30	-0.10	-2.96
		MTO-17	-0.20	-1.25	-	-
6	Cercano	MTO-18	-5.90	-4.30	-	-
		MTO-19	-0.71	-5.03	0.00	-4.50
		MTO-20	-0.52	-5.40	-0.80	-6.12

Valores isotópicos  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  más homogéneos fueron obtenidos por Delgado (1993) en muestras de los niveles de calcarenitas tomadas en el área que rodea al poblado de Los Escullos, entre -1.35 y +0.52 ‰ (PDB), para  $\delta^{13}\text{C}$ , y entre -5.92 y -3.19 ‰ (PDB), para  $\delta^{18}\text{O}$ . La excepción fue una muestra con un valor de  $\delta^{13}\text{C}$  más negativo (-4.25 ‰ (PDB)), la cual fue tomada en los niveles de calcarenitas localizados en las inmediaciones del domo de Morrón de Mateo. Este autor lo atribuyó a la intervención de aguas de condiciones fisicoquímicas diferentes.

A partir de los valores  $\delta^{18}\text{O}$  se han calculado las temperaturas del agua con la que estuvieron en equilibrio los carbonatos en el momento de su precipitación, asumiendo el equilibrio con aguas marinas, con un valor de  $\delta^{18}\text{O}$  próximo a 0 ‰ (Anderson y Arthur, 1983) (Tabla 4.25). En el caso de la calcita se ha utilizado la ecuación de Anderson y Arthur (1983) [1], mientras que para la dolomita se ha empleado la ecuación de Irwin *et al.* (1977) [2]

$$T\text{ }^{\circ}\text{C} = 16 - 4.14 (\delta_c - \delta_w) + 0.13 (\delta_c - \delta_w)^2 \text{ [1]}$$

Donde  $\delta_c$  es el  $\delta^{18}\text{O}$  (PDB) de la calcita y  $\delta_w$  es el  $\delta^{18}\text{O}$  (SMOW) del agua con la que precipitó en equilibrio la calcita.

$$T\text{ }^{\circ}\text{C} = 31.9 - 5.55 (\delta_d - \delta_w) + 0.17 (\delta_d - \delta_w)^2 \text{ [2]}$$

Donde  $\delta_d$  es el  $\delta^{18}\text{O}$  (PDB) de la dolomita y  $\delta_w$  es el  $\delta^{18}\text{O}$  (SMOW) del agua con la que precipitó en equilibrio la dolomita.

Tabla 4.25. Composición isotópica ( $\delta^{18}\text{O}$  PDB) y temperaturas de equilibrio de la calcita y dolomita.

Sondeo	Muestras	CALCITA		DOLOMITA	
		$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	Temperatura °C	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	Temperatura °C
<b>1</b> (cercano)	<b>MTO-2</b>	-4.26	36.00	-4.44	59.89
	<b>MTO-3</b>	-4.20	35.68	-	-
<b>2</b> (cercano)	<b>MTO-5</b>	-1.00	20.27	-1.56	40.97
	<b>MTO-6</b>	-4.05	34.90	-4.25	58.56
<b>3</b> (cercano)	<b>MTO-8</b>	-4.85	39.14	-	-
	<b>MTO-9</b>	-5.90	44.95	-6.75	77.11
<b>4</b> (lejano)	<b>MTO-11B</b>	-5.10	40.50	-	-
	<b>MTO-12</b>	-5.16	40.82	-	-
	<b>MTO-13</b>	-8.40	59.95	-8.30	89.68
<b>5</b> (lejano)	<b>MTO-15</b>	-2.90	29.10	-4.15	57.86
	<b>MTO-16</b>	-3.30	31.08	-2.96	49.82
	<b>MTO-17</b>	-1.25	21.38	-	-
<b>6</b> (cercano)	<b>MTO-18</b>	-4.30	36.21	-	-
	<b>MTO-19</b>	-5.03	40.11	-4.50	60.32
	<b>MTO-20</b>	-5.40	42.15	-6.12	72.23

La representación de los valores de las firmas isotópicas  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^{13}\text{C}$  de todas las muestras (Figura 4.68), junto con el intervalo de temperaturas obtenido (ver Tabla 4.25), muestra la existencia de dos grupos de carbonatos en función del valor de  $\delta^{13}\text{C}$ :

- 1) **Carbonatos con valores de  $\delta^{13}\text{C}$  más positivos de -2.5 ‰**, que son considerados formados o transformados en equilibrio con aguas marinas, ya que el valor  $\delta^{13}\text{C}$  de las aguas marinas es próximo a 0 ‰, como se ha dicho. Este grupo presenta una alta dispersión en sus valores de  $\delta^{18}\text{O}$ , que estaría relacionado con un **amplio rango de temperaturas** (ver Figura 4.68). En este sentido, hay muestras de calcita que han preservado su valor  $\delta^{18}\text{O}$  original, próximo a 0 ‰, indicando que se han formado a temperaturas próximas a 20°C; y otros carbonatos que presentan valores de  $\delta^{18}\text{O}$  mucho más negativos, indicando temperaturas de neoformación próximas a 60°C, para la calcita y 90°C, para la dolomita.
  
- 2) **Carbonatos con valores de  $\delta^{13}\text{C}$  más negativos de -2.5‰**, que son considerados formados o transformados en equilibrio con aguas meteóricas. Este grupo muestra un estrecho rango de valores para el  $\delta^{18}\text{O}$ , que es típico de carbonatos formados durante la diagénesis meteórica, la cual se produce en un estrecho intervalo de temperaturas. Al objeto de comparar estos carbonatos meteóricos con otros de la misma zona estudiados por Delgado (1993), en la Figura 4.68 a se ha representado también la Línea de la Calcita Meteórica (LCM), obtenida por dicho autor y que se sitúa sobre la vertical de  $\delta^{18}\text{O} \approx -5\text{‰}_{\text{(PDB)}}$ , asumiendo una temperatura de equilibrio entre 15°C y 25°C. De esta comparación se deduce que las muestras aquí estudiadas se sitúan aproximadamente sobre la línea LCM, aunque ligeramente desplazadas hacia valores de  $\delta^{18}\text{O}$  más altos. Es decir sobre una línea situada a la altura de  $-4.5\text{‰}_{\text{(PDB)}}$  como valor medio de  $\delta^{18}\text{O}$  (ver Figura 4.68). Por lo tanto, solamente estas calcitas se originaron en el citado intervalo de temperaturas y en equilibrio con las aguas meteóricas.



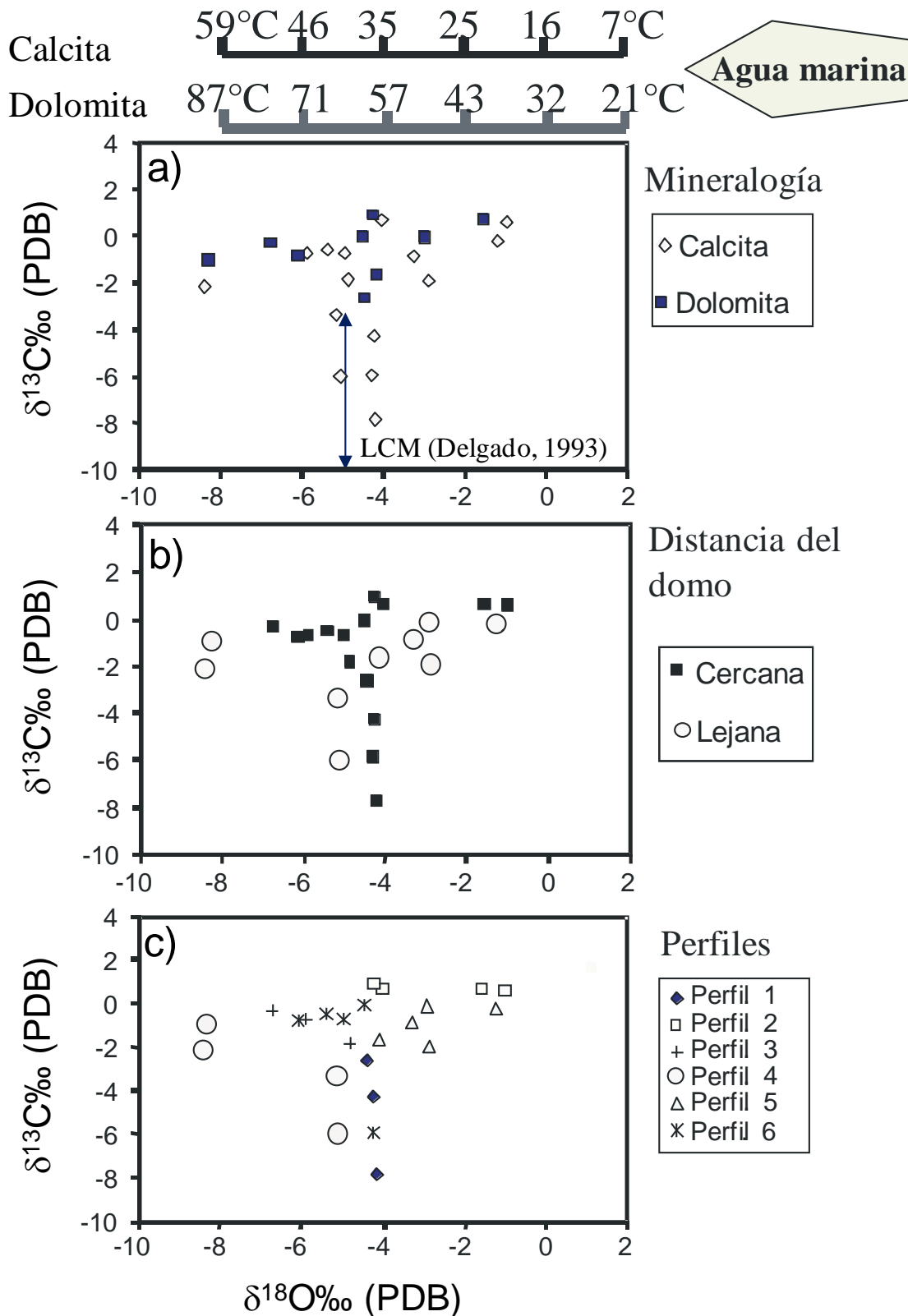


Figura 4.68. Representación de la composición isotópica de los carbonatos en relación con: **a)** la mineralogía; **b)** la distancia al domo de Morrón de Mateo; y **c)** con los perfiles de donde proceden las muestras. Nótese en a) que las calcitas con valores de  $\delta^{13}\text{C}$  más negativos de -2.5 ‰ se sitúan próximos a la Línea de la Calcita Meteorica (LCM).

Por lo tanto, de todas las calcitas analizadas, solamente dos muestras preservan su señal isotópica original en equilibrio con agua fría del mar, 50% corresponden a calcitas transformadas en equilibrio con aguas recalentadas en un rango de temperatura comprendido aproximadamente entre 28 y 60°C, mientras que el resto corresponden a calcitas neoformadas bajo condiciones meteóricas. Por el contrario, la dolomita, que siempre es secundaria, se formó en un rango de temperaturas comprendido aproximadamente entre 40 y 90°C, también en equilibrio con aguas marinas recalentadas (Pérez del Villar *et al.*, 2005). Sin embargo, las temperaturas calculadas para las calcitas no parecen guardar relación alguna con la localización de las muestras, al igual que ocurre con los isótopos del Sr. Estos datos están de acuerdo con los obtenidos por Delgado (1993), quien argumenta que en el área de Morrón de Mateo los carbonatos han sufrido procesos diagenéticos en los que han intervenido aguas marinas a temperaturas superiores a las ambientales, que estarían comprendidas entre los 30°C y 65°C. Además, las temperaturas obtenidas en este trabajo están también de acuerdo con las obtenidas por Grandía *et al.* (2002) a partir de los estudios de las inclusiones fluidas existentes en los carbonatos de las biocalcarenitas cercanas al domo. Según estos autores, la temperatura de formación de estos minerales está comprendida entre 85 y 115°C y, en las zonas más alejadas, la temperatura desciende por debajo de los 50°C.

Por lo tanto, los datos de la signatura isotópica ( $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{18}\text{O}$ ) de los carbonatos sugieren que las biocalcarenitas interaccionaron con aguas recalentadas debido, probablemente, a la actividad magmática existente en la zona y, especialmente, a la intrusión del domo volcánico de Morrón de Mateo (Pérez del Villar *et al.*, 2005). Además, después de la emersión se formó una nueva generación de calcita, como resultado de la diagénesis meteórica.

#### 4. 3. 3. Valores $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$ de las esmectitas de las muestras de la Formación Tobas Blancas

Los valores  $\delta^{18}\text{O}$  obtenidos de las esmectitas de las muestras de la formación Tobas Blancas son relativamente uniformes, y están comprendidos entre +18.5 y +20.1 ‰, siendo el valor medio +19.3 ‰ (V-SMOW), mientras que los valores  $\delta^2\text{H}$  muestran una mayor dispersión, variando entre -83.6‰ y -64.2‰ V-SMOW (Tabla 4.26). Valores  $\delta^{18}\text{O}$  más bajos, entre +13.98 y +18.73‰, fueron obtenidos por Delgado (1993) en muestras de este yacimiento.

Tabla 4.26. Composición isotópica ( $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^2\text{H}$  vs SMOW) de la fracción <2  $\mu\text{m}$  de las muestras de la formación Tobas Blancas tomadas sobre los perfiles superficiales.

Muestras	Localización	Mineralogía	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta^2\text{H}$ (‰)
MTO-1	Cercana	94 % esmectita	19.6	-77.2
MTO-4	Cercana	95 % esmectita	18.9	-74.4
MTO-7	Cercana	97 % esmectita	19.1	-83.6
MTO-10	Lejana	95 % esmectita	18.8	-64.2
MTO-11 a	Lejana	98 % esmectita	19.7	-75.5
MTO-11 b	Lejana	86 % esmectita	20.1	-82.3
MTO-14	Lejana	89 % esmectita	18.5	-70.4
MTO-18	Cercana	76 % esmectita	19.8	-87.6

Los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  son relativamente altos y podrían ser coherentes con esmectitas formadas en equilibrio con aguas meteóricas (Savin y Epstein, 1970; Lawrence y Taylor, 1971; 1972 Savin y Lee, 1988). Sin embargo, el hecho de que haya niveles de biocalcarenitas depositados sobre la formación Tobas Blancas, y de que existan niveles mixtos formados por biocalcarenitas y tobas blancas bentonitizadas, sugieren que las esmectitas se formaron en condiciones marinas.

Al objeto de deducir las condiciones fisicoquímicas de las aguas en la que se formaron o transformaron estas esmectitas, se han realizado dos aproximaciones, partiendo del gráfico Temperatura vs  $\delta^{18}\text{O}$  de las aguas en general, en el cual se han representado las curvas de temperatura para los valores máximo (+20.1 ‰), mínimo (+18.5 ‰) y medio (+19.3 ‰) del  $\delta^{18}\text{O}$  obtenidos de las esmectitas estudiadas (Figura 4.69).

- En la primera aproximación se ha considerado que las esmectitas fueron formadas o transformadas en **equilibrio con aguas marinas**, con un valor  $\delta^{18}\text{O}_{(\text{V-SMOW})} \approx 0$  ‰ (Anderson y Arthur, 1983). Considerando esta hipótesis, las esmectitas estudiadas se habrían formado o transformado a una temperatura comprendida entre los 55°C y 66°C (segmento A y flechas azules en Figura 4.69).
- En la segunda se ha considerado que las esmectitas se formaron o transformaron en **equilibrio con aguas meteóricas**. Dado que el valor  $\delta^{18}\text{O}_{(\text{V-SMOW})}$  del agua meteórica es específico para cada zona, la signatura isotópica  $\delta^{18}\text{O}_{(\text{V-SMOW})}$  de las aguas de la región de Cabo de Gata se ha calculado utilizando la curva de la calcita meteórica obtenida por Delgado (1993), con un valor  $\delta^{18}\text{O}_{(\text{PDB})} = -5$  ‰ y considerando el intervalo de temperatura de los procesos meteóricos, comprendido entre 15°C y 25°C.

De esta manera, el valor de  $\delta^{18}\text{O}_{(\text{V-SMOW})}$  que se obtiene para las aguas meteóricas de esta región está comprendido entre  $-5.5\text{‰}$  y  $-2.9\text{‰}$  (segmento B en la Figura 4.73). En el caso de que las esmectitas estudiadas se hubiesen formado o transformado en equilibrio con estas aguas, la temperatura de estos procesos estaría comprendida entre  $22$  y  $46^\circ\text{C}$  (segmento C y flechas rojas en Figura 4.69). A su vez, aunque el rango fuese más estrecho, entre  $26$  y  $41^\circ\text{C}$ , si se considera el valor medio de  $\delta^{18}\text{O}$  ( $19.3\text{‰}$ ), estas temperaturas serían más elevadas que las típicas de un proceso meteórico ( $15\text{--}25^\circ\text{C}$ ), por lo que esta hipótesis de equilibrio esmectitas-aguas meteóricas puede ser rechazada (Pérez del Villar *et al.*, 2005).

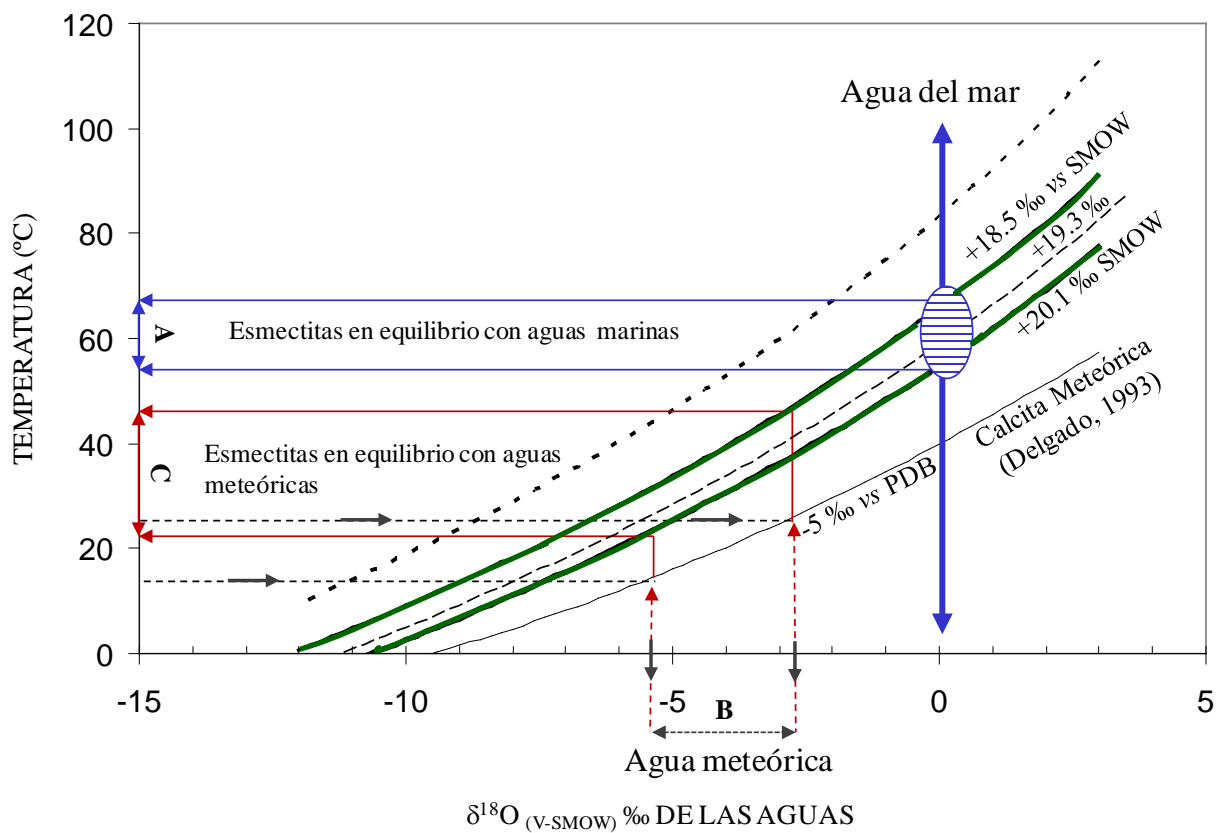


Figura 4.69. Representación de la temperatura en función del  $\delta^{18}\text{O}_{(\text{V-SMOW})}$  de las aguas en general. Las curvas representan la temperatura teórica de formación de las esmectitas en equilibrio con aguas marinas (flechas azules) y meteóricas (flechas rojas). La temperatura superficial ( $15$  a  $25^\circ\text{C}$ ) y la calcita meteórica (Delgado, 1993) se han usado para calcular la composición isotópica de las aguas meteóricas (flechas negras).

Al representar los valores de  $\delta^2\text{H}$  vs  $\delta^{18}\text{O}$ , junto con la recta teórica de las esmectitas formadas en equilibrio con aguas marinas, con valores  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^2\text{H}$  de  $(+27/-64)$ ;  $(+25/-59)$ ;  $(+21/-45)$ ;  $(+19/-41)$  y  $(+17/-35)$  a  $15$ ,  $25$ ,  $50$ ,  $60$  y  $75^\circ\text{C}$ , en la que se indica el rango de temperaturas obtenido para estas esmectitas ( $55$  y  $66^\circ\text{C}$ ) (Figura 4.70), se observa que los valores de  $\delta^2\text{H}$  de estas esmectitas no serían compatibles con el agua del mar, ya que son más negativos y

dispersos que los que les corresponderían si realmente se hubiesen formado en equilibrio con aguas marinas. Es decir, los valores teóricos de  $\delta^2\text{H}$  de estas esmectitas serían del orden de -40 ‰. Esta diferencia, de acuerdo con Delgado y Reyes (1993) y Delgado (1993), podría estar relacionada con procesos posteriores a la formación de las esmectitas, principalmente meteóricos, que involucrarían intercambios solamente de los isótopos del H. Esta hipótesis está de acuerdo con los cálculos teóricos desarrollados por Keyser y Kerrich (1991), quienes indicaron que los minerales de la arcilla pueden intercambiar isótopos del H a 25°C, aunque el equilibrio se alcanza después de aproximadamente 2 Ma.

En este sentido, y dado que las esmectitas estudiadas parecen haber estado sometidas a procesos bajo condiciones fisicoquímicas diferentes, en el diagrama de la Figura 4.70 se han representado también las rectas de las esmectitas teóricas en equilibrio isotópico con las aguas meteóricas a 15°C, 25°C y 35°C, las cuales son paralelas a la Línea de las Aguas Meteóricas propuesta por Craig (1961). Además, se ha representado el rango de las esmectitas típicas de la región formadas en equilibrio con agua meteórica y a 20°C (Delgado, 1993). De acuerdo con esta representación, las esmectitas estudiadas se situarían entre las rectas de las esmectitas en equilibrio con aguas meteóricas recalentadas a temperaturas de 25°C a 40°C. Esta hipótesis es contradictoria con las evidencias geológicas que indican que los materiales piroclásticos se alteraron a bentonita en un ambiente marino (Delgado, 1993; Pérez del Villar *et al.*, 2005). Por ello, este diagrama parece corroborar la hipótesis de que las esmectitas formadas o transformadas por acción del domo volcánico intercambiaron posteriormente isótopos de H con aguas meteóricas.

Finalmente, Delgado (1993) obtuvo una temperatura más alta para la formación de las esmectitas, comprendida entre los 70 y 90°C, asumiendo que se formaron en el proceso de interacción entre aguas marinas y los materiales piroclásticos de la zona.

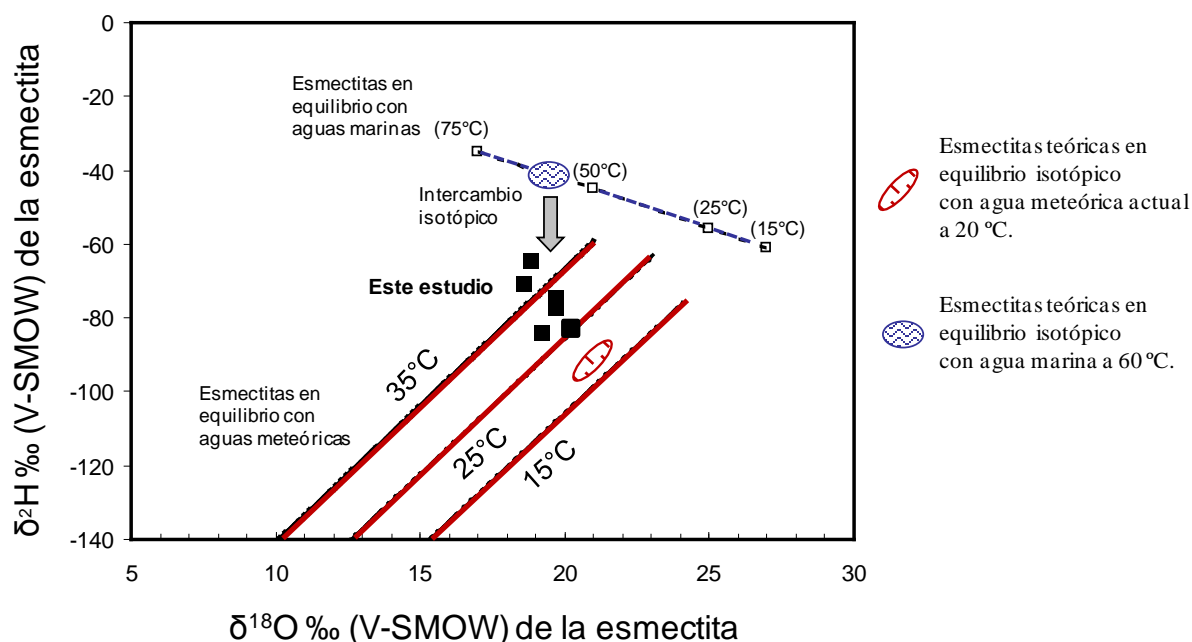


Figura 4.70. Diagrama en el que se representa la composición isotópica de las esmectitas estudiadas (cuadros negros). Se ha representado también la composición isotópica teórica de esmectitas originadas en equilibrio con aguas marinas a distintas temperaturas (cuadros blancos), con señales isotópicas para el  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^2\text{H}$  de (+27/-64); (+25/-59); (+21/-45); (+19/-41) y (+17/-35) a 15, 25, 50, 60 y 75°C, indicando el rango de temperatura obtenido para las esmectitas estudiadas (entre 55 y 66°C). Así como las rectas teóricas de esmectitas precipitadas en equilibrio con aguas meteorológicas a diferentes temperaturas de 15, 25 y 35°C, que son paralelas a la Línea de las Aguas Meteorológicas propuesta por Craig (1961).

#### 4.3.4. Resumen y conclusiones preliminares

- Los resultados obtenidos del estudio de los isótopos de Sr indican que más de la mitad de los carbonatos analizados presentan unos valores  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  más altos que los del agua marina en la que se formaron. Este hecho sugiere que los carbonatos estuvieron sometidos a procesos de interacción con aguas recalentadas como resultado de la actividad volcánica y/o hidrotermal desarrollada en la zona.
- El estudio isotópico  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  de los carbonatos pone de manifiesto, por un lado, que la dolomita de las muestras cercanas al domo se formaron en un rango de temperatura entre 40 y 90°C, aproximadamente; y, por otro, que existen tres generaciones de calcita: i) calcita que ha preservado su señal isotópica original, en equilibrio con agua del mar y a una temperatura inferior a 25°C; ii) calcita neoformada en equilibrio con aguas marinas recalentadas en un rango de temperaturas entre 28 y

60°C; y iii) calcita en equilibrio con aguas meteóricas y a una temperatura inferior a 25°C.

- Las temperaturas más elevadas obtenidas mediante isotopía para los carbonatos de las biocalcarenitas concuerdan con las obtenidas por otros autores mediante el estudio de inclusiones fluidas de dichos carbonatos.
- El estudio isotópico  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^2\text{H}$  de las esmectitas indica que fueron formadas o transformadas en un rango de temperatura entre 55°C y 66°C, el cual coincide aproximadamente con la temperatura media obtenida para los carbonatos secundarios.
- No se observa una relación entre las temperaturas de formación o neoformación obtenida para la esmectita y su localización con respecto al domo volcánico. Por lo que no se puede establecer un claro gradiente termal entre las muestras cercanas y lejanas al domo. Este hecho sugiere que el ambiente geológico donde los procesos de transformación afectaron a los carbonatos y esmectitas, alcanzaron una temperatura relativamente similar en toda el área estudiada, aunque probablemente más alta en las cercanías del domo de Morrón de Mateo, tal y como se ha puesto de manifiesto por: i) los valores de la temperatura de formación de la dolomita secundaria, especialmente presente en las cercanías del domo; ii) los valores de temperatura obtenidos mediante inclusiones fluidas; y iii) por los datos aportados por Delgado (1993) sobre las esmectitas situadas en el contacto con el domo volcánico.
- Por último, el hecho de que se observe una temperatura casi constante, entre 50 y 60°C en todos los materiales de la cuenca (esmectitas y carbonatos) podría explicarse por el pequeño tamaño, la poca profundidad y al carácter semi-cerrado de la cuenca marina donde se produjeron todos estos procesos. Además, estos datos de temperatura sugieren que en la cuenca se produjo una actividad geotérmica intensa, relacionada con el vulcanismo de la zona y cuyo máximo exponente fue el domo de El Morrón de Mateo.

#### 4.4. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER

En este apartado se exponen los resultados del análisis de las muestras arcillosas por espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (IRTF). Esta técnica se basa en la absorción de la radiación infrarroja por las moléculas en vibración de una muestra. Aunque la zona infrarroja del espectro electromagnético comprende longitudes de onda entre el visible y el microondas, la región del infrarrojo medio, entre  $4000$  y  $400\text{ cm}^{-1}$  es la más empleada.

En los espectros del infrarrojo medio de los filosilicatos se diferencian tres regiones:

- i) En la primera, situada entre  $3750$  y  $3200\text{ cm}^{-1}$ , se localizan las bandas de absorción correspondientes a las vibraciones de tensión de los grupos OH estructurales, denominada en inglés *OH-stretching region* (Figura 4.71). Son producidas por los enlaces M-M-OH de la capa octaédrica de los filosilicatos. Las esmectitas presentan una banda de absorción amplia y compleja que, según Slonimskaya *et al.* (1986), refleja las tensiones producidas por los distintos cationes coordinados con los grupos OH (AlAlOH, AlMgOH, AlFeOH). Además, en esta región y para muestras húmedas, aparece otra banda de absorción, alrededor de  $3420\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a las vibraciones de los OH del agua.
- ii) En la segunda, que corresponde a la zona central del espectro, se encuentran los modos de vibración y torsión de los enlaces H-O-H. La existencia de una banda a  $1640\text{ cm}^{-1}$  en esta zona indica la presencia de agua en estado líquido.
- iii) En la tercera, comprendida entre  $1300$  y  $400\text{ cm}^{-1}$  (Figura 4.72) se localizan las bandas de absorción debidas a las vibraciones de los enlaces del Si tetraédrico con el O (zona comprendida entre  $1050$  y  $1000\text{ cm}^{-1}$ ) y las bandas debidas a las vibraciones de deformación de los enlaces entre los grupos OH y los cationes octaédricos (zona comprendida entre  $1000$  y  $600\text{ cm}^{-1}$ ). A esta zona se la denominada en inglés *OH-bending region*. En la zona comprendida entre  $1000$  y  $600\text{ cm}^{-1}$  se pueden diferenciar claramente las bandas de deformación de los enlaces entre los cationes octaédricos (Al, Fe y Mg) y los grupos OH, debido a que están más definidas y no interfieren con las bandas correspondientes a las vibraciones de los OH del agua de humedad, como



ocurre en la región de tensión de los grupos OH u *OH-stretching region*. Además, la intensidad de las bandas de absorción que se observan en la *OH-bending region* es proporcional a la cantidad relativa de los cationes octaédricos, por lo que da información sobre la composición química del filosilicato analizado (Cracium, 1984; Decarreau *et al.*, 1992; Madejová *et al.*, 1994; Komadel *et al.*, 1999). Sin embargo, la interpretación de los diagramas IRTF se complica cuando la muestra problema es una mezcla de filosilicatos, con más o menos minerales accesorios.

Los espectros de IRTF de las muestras arcillosas aportan información sobre: i) la composición mineralógica de las muestras; ii) la estructura de los minerales laminares que las componen, iii) su regularidad estructural; iv) la naturaleza de los cationes octaédricos; iv) la diferenciación entre el agua molecular y el agua constitucional de hidroxilación; y v) la presencia de impurezas, tanto cristalinas como no cristalinas (Kloprogge, 2005).

Para caracterizar las arcillas del yacimiento de Morrón de Mateo, se ha estudiado la fracción <2 µm de 28 muestras procedentes de la formaciones Tobas Blancas y *Mass Flow* atravesadas por los sondeos cercanos y lejanos al domo. En primer lugar, se describen las muestras de la formación Tobas Blancas, lejanas y cercanas al domo; y en segundo, las muestras procedentes de la formación *Mass Flow* alejada del domo. El objetivo principal del estudio ha sido determinar las diferentes fases minerales de las muestras y la posible variación de los diferentes cationes que se sustituyen isomórficamente en la estructura de los minerales de la arcilla. De esta manera se ha pretendido confirmar las transformaciones de las esmectitas de este yacimiento que se han descrito en los capítulos anteriores.

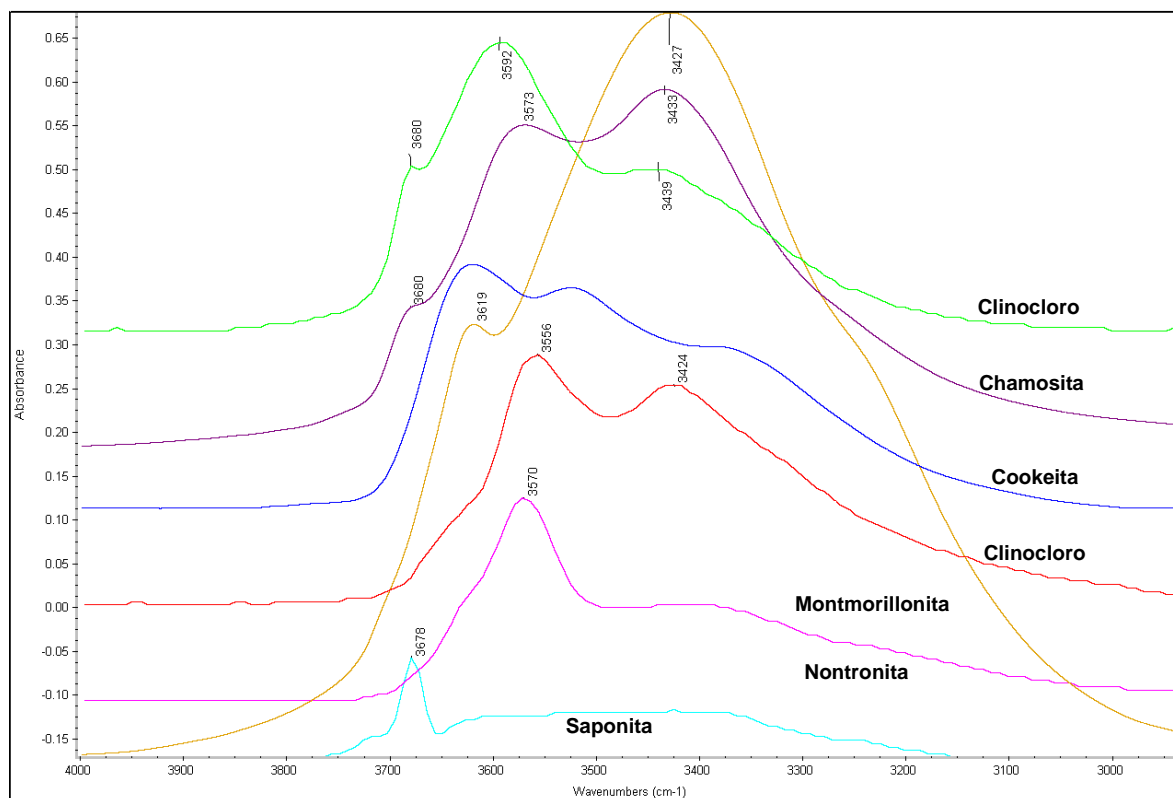


Figura 4.71. Espectros IRTF de distintos filosilicatos en los que se muestran las bandas características de absorción en la región de tensión de los grupos OH u *OH-stretching region*.

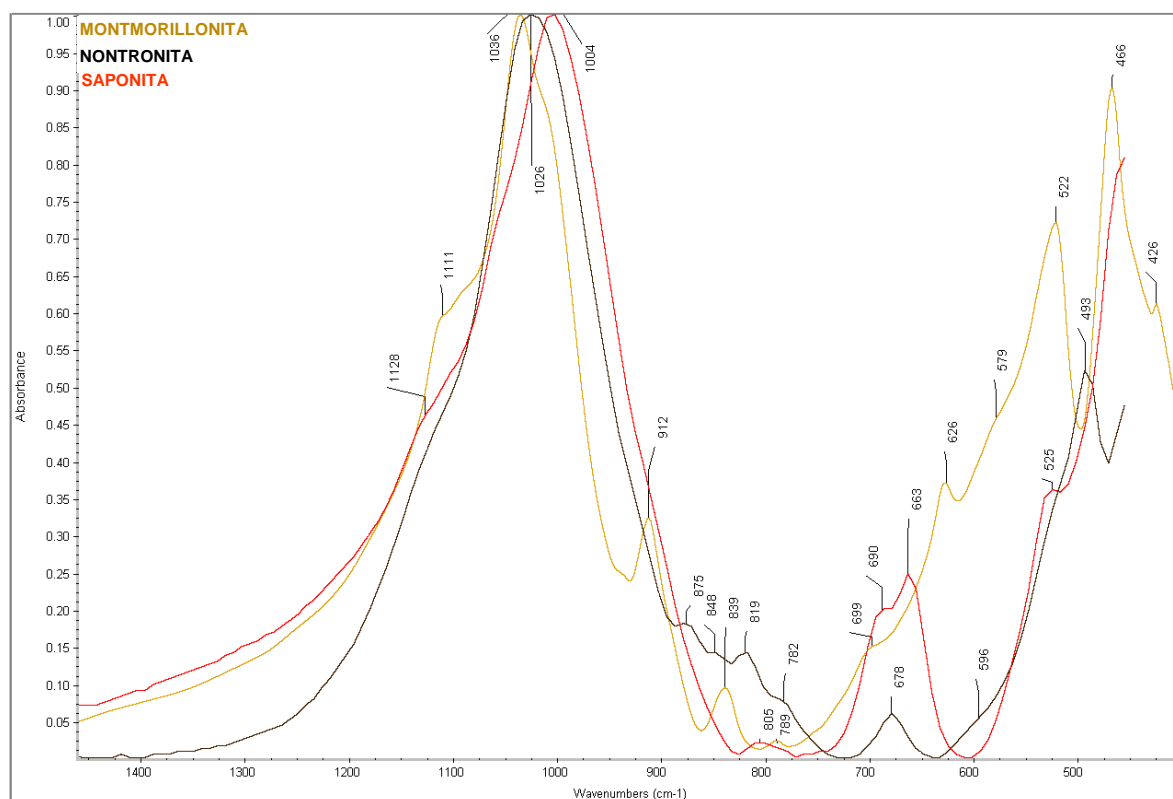


Figura 4.72. Espectros IRTF de la montmorillonita, nontronita y saponita en los que se muestran las bandas características de absorción en la región de deformación de los grupos OH u *OH-bending region*.

#### 4.4.1. Muestras procedentes de la formación Tobas Blancas

##### 4.4.1.1. Sondeos lejanos al domo

Los espectros IRTF de la fracción  $<2\ \mu\text{m}$  de las muestras de la formación Tobas Blancas de los sondeos lejanos al domo (S2M10, S3M10 y S4M4) están recogidos en las Figuras 4.73 y 4.74. En la primera se representan los espectros completos, entre  $4000$  y  $400\ \text{cm}^{-1}$ , mientras que en la segunda, para una mejor interpretación, se representa solamente la región de deformación de los grupos OH (*OH-bending region*).

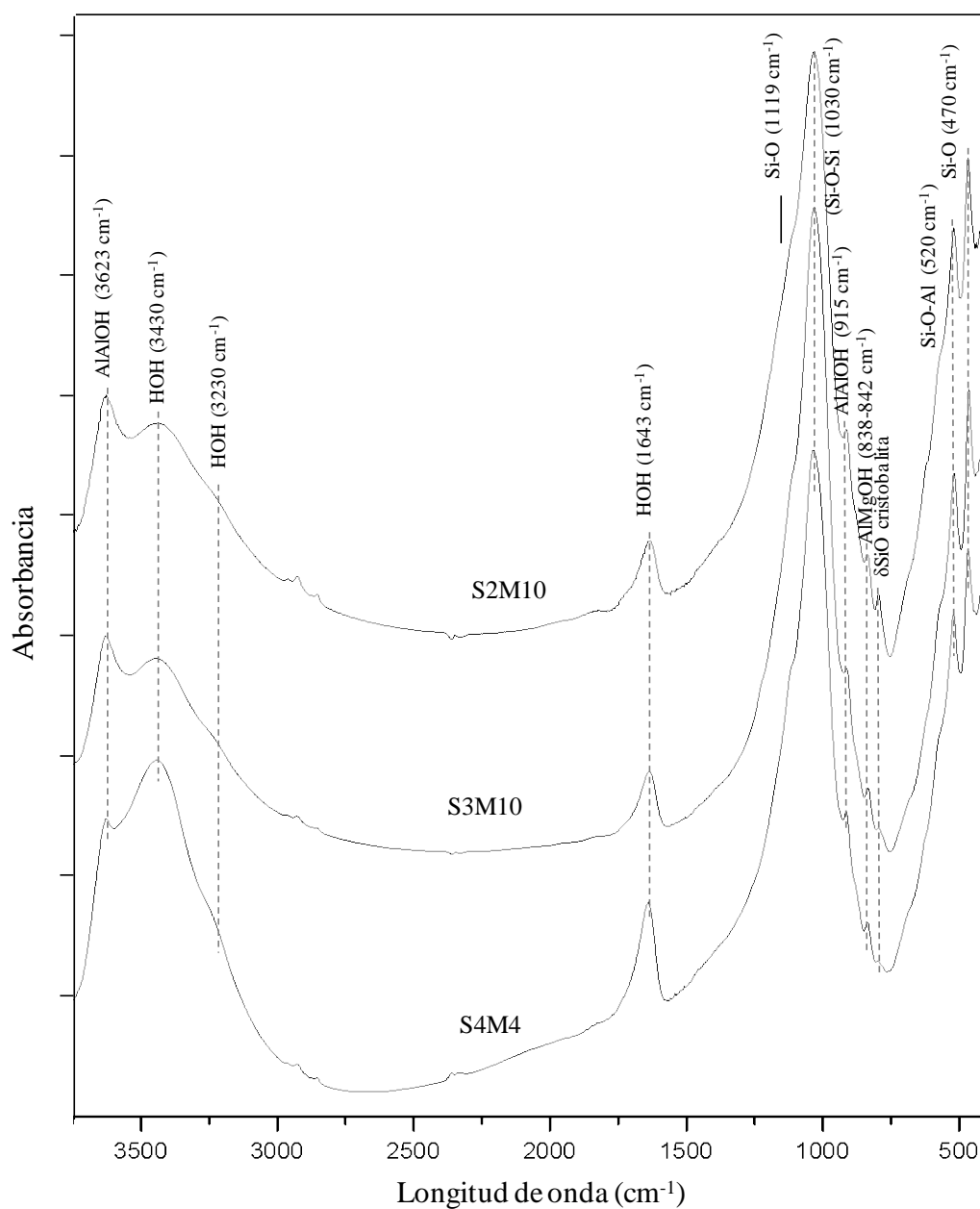


Figura 4.73. Espectros de IRTF de las muestras de la formación Tobas Blancas atravesada por los sondeos lejanos al domo.

En los tres espectros de la Figura 4.73 se observan dos bandas de absorción en la región de tensión de los grupos OH. La primera, en torno a  $3623\text{ cm}^{-1}$ , corresponde a las vibraciones de tensión  $\text{AlOHAl}$ , que es típica de las esmectitas dioctaédricas con alto contenido en Al octaédrico (Farmer, 1974); mientras que la segunda, más ancha y en torno a  $3430\text{ cm}^{-1}$ , es debida a las vibraciones de tensión de los grupos OH de las moléculas de agua absorbida. Estos grupos son los que participan en los enlaces por puentes de hidrógeno  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ . El hombro cercano a  $3230\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a un sobretono de la vibración de flexión de las moléculas de agua, la cual aparece aproximadamente a  $1643\text{ cm}^{-1}$ .

Por otro lado, en la región de deformación de los grupos OH (Figuras 4.73 y 4.74), se observa una banda intensa de absorción, en torno a  $1030\text{ cm}^{-1}$ , característica de la vibración de tensión del enlace Si-O-Si en las esmectitas dioctaédricas (Goodman, 1976). Además, el hombro que precede a dicha banda, en torno a  $1119\text{ cm}^{-1}$ , es debido a la vibración de los átomos de Al que se encuentran sustituyendo al Si tetraédrico. En esta misma región se observan dos bandas de baja intensidad a  $915\text{ cm}^{-1}$  y entre  $838$  y  $842\text{ cm}^{-1}$ , las cuales se deben a la vibración de deformación de los grupos  $\text{AlAlOH}$  (Stubican y Roy, 1961) y de los grupos  $\text{AlMgOH}$ , respectivamente, que corresponde a la sustitución parcial del Al octaédrico por Mg (Russell *et al.*, 1970). Al observar esta región en detalle (ver Figura 4.74), se aprecia, entre las dos bandas anteriores, otra muy débil a  $886\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a las vibraciones de los grupos  $\text{AlFeOH}$ , y que es debida a la sustitución del Fe por Al en la capa octaédrica (Farmer, 1974; Madejová y Komadel, 2001). La baja intensidad de esta banda es indicativa de la escasa sustitución de Fe por Al en estas muestras.

Además, en los tres espectros se observa una banda a  $625\text{ cm}^{-1}$ , que se atribuye a las vibraciones de acoplamiento Al-O y Si-O fuera de plano, propia de las esmectitas ricas en Al y/o de la cristobalita.

Por último, hay que reseñar la existencia de una banda a  $800\text{ cm}^{-1}$ , que normalmente se asigna a la cristobalita (Madejová y Komadel, 2001), mineral que ha sido detectado en las muestras por DRX y MEB+EDX.

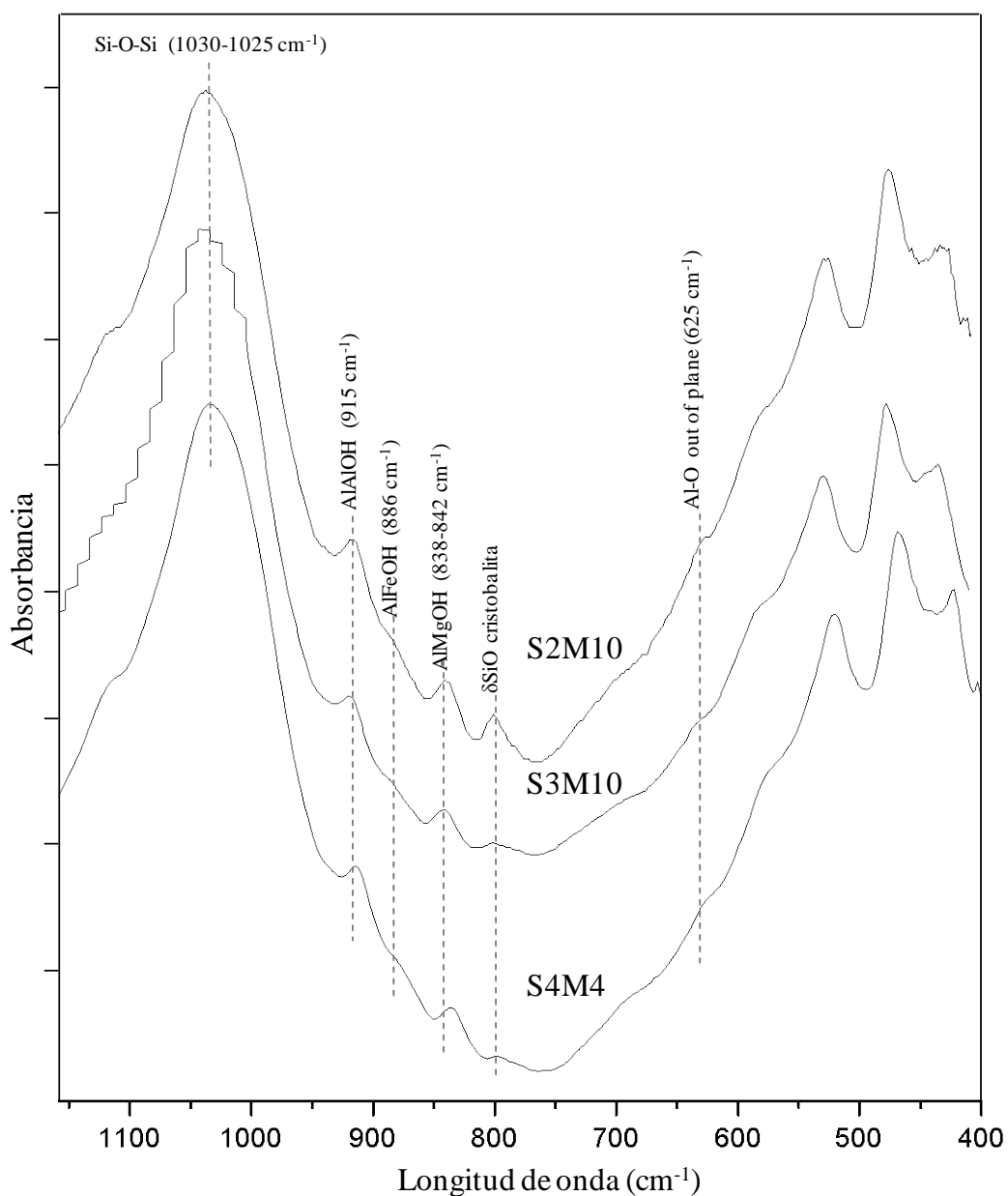


Figura 4.74. Espectros de IRTF de las muestras de la formación Tobas Blancas atravesada por los sondeos lejanos al domo (*OH-bending region*).

En su conjunto, y a modo de conclusión, todas las bandas descritas son características de las esmectitas aluminicas dioctaédricas (Madejová, 2003), ligeramente contaminadas por cristobalita. Estos datos están de acuerdo con los resultados de DRX y con las fórmulas estructurales obtenidas para estas muestras.

#### 4.4.1.2. Sondeos cercanos al domo

Los espectros de IRTF de la fracción  $<2\ \mu\text{m}$  de las 19 muestras de la formación Tobas Blancas de los sondeos cercanos al domo (SE1, SE3, SE6, SE8 y SE10), están recogidos en las Figuras 4.75 y 4.76. Además, se ha representado el espectro de la muestra SE10M29, que procede de un nivel Base Surge intercalado en las Tobas Blancas del sondeo SE10.

En la Figura 4.75, en la que se muestra la región de tensión de los grupos OH, comprendida entre  $3750$  y  $3200\ \text{cm}^{-1}$ , se observa que todas las muestras presentan una banda de absorción con un máximo que varía entre  $3620$  y  $3630\ \text{cm}^{-1}$ , y que es debida a las vibraciones de tensión de los grupos  $\text{AlAlOH}$  de la capa octaédrica, típicos de esmectitas alumínicas dioctaédricas, al igual que en las muestras de los sondeos lejanos al domo. Sin embargo, en la mayor parte de las muestras de los sondeos SE6, SE8 y SE10, que son los más próximos al domo, se observa claramente la existencia de dos hombros en torno a  $3600\ \text{cm}^{-1}$  y  $3570\ \text{cm}^{-1}$  que son característicos de las vibraciones de tensión de los grupos  $\text{AlFeOH}$  y  $\text{MgFeOH}$ , respectivamente (Farmer, 1974; Petit *et al.*, 1995; Komadel *et al.*, 1999). La existencia de estas bandas podría atribuirse a la presencia de una esmectita rica en Fe o de una clorita también rica en Fe (Bishop *et al.*, 1999, 2002; Petit *et al.*, 2002). Además, en los diagramas de las muestras SE10M29, SE10M23, SE8M6 y casi todas del sondeo SE6 aparece otro hombro a  $3560\ \text{cm}^{-1}$  que podría corresponder a las tensiones del grupo  $\text{FeFeOH}$ , característico de las esmectitas ricas en Fe (Petit *et al.*, 2002). La presencia de esmectitas ricas en Fe está corroborada por las fórmulas estructurales calculadas a partir de los análisis químicos realizados por MET en partículas de estas muestras.

Conviene resaltar también que en las muestras SE10M12 y SE10M17 aparece una banda en torno a  $3695\text{cm}^{-1}$ , que podría asociarse a la presencia de flogopita (Beran, 2002) o clorita (Van del Marel y Beutelspacher, 1976; Bishop *et al.*, 2008), la cual suele presentar una banda débil de absorción a  $3662\ \text{cm}^{-1}$  que, a veces, se desplaza hacia frecuencias mayores (Russell y Fraser, 1994). Esta banda también podría atribuirse a una saponita (Farmer, 1958); a un interestratificado clorita/esmectita (Van del Marel y Beutelspacher, 1976; Bergaya *et al.*, 1985) y a caolinita (Farmer, 1998; Madejová, 2003), mineral que no ha sido identificado en estas muestras. Sin embargo, la presencia de saponita y clorita, como partes de la corrensite (interestratificado clorita/esmectita), sí se ha detectado en la muestra SE10M12 mediante

MET+EDX. Además, esmectita de composición intermedia entre beidellita y saponita rica en Fe también se ha detectado en dicha muestra.

Por último, se observa la típica banda de absorción a  $3430\text{ cm}^{-1}$ , que es debida a las vibraciones de estiramiento de los grupos OH de las moléculas de agua asociadas a las esmectitas dioctaédricas.

En la región de flexión o deformación de los grupos OH (Figura 4.76) se encuentra una banda muy intensa que varía entre  $1030$  y  $1025\text{ cm}^{-1}$ , que se asigna a la vibración de tensión del enlace Si-O-Si en las esmectitas dioctaédricas (Goodman, 1976).

Además, todos los espectros presentan las bandas de baja intensidad correspondientes a grupos de vibración de los cationes octaédricos y que son típicas de las esmectitas dioctaédricas. Así, la banda a  $917\text{-}914\text{ cm}^{-1}$  se corresponde con las vibraciones de deformación del grupo  $\text{AlAlOH}$ ; la banda a  $877\text{-}874\text{ cm}^{-1}$ , que es debida a las vibraciones de deformación del grupo  $\text{AlFeOH}$  (Farmer, 1974), indicativa de la sustitución parcial del Al por el  $\text{Fe}^{3+}$ ; y, por último, la banda a  $842\text{-}837\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde al grupo  $\text{AlMgOH}$  (Cracium, 1984), también indicativa de la sustitución parcial del Al por el Mg. La banda de deformación  $\text{AlFeOH}$  aparece bien definida en todas las muestras, al contrario de lo que ocurría en las muestras alejadas del domo. Además, hay que resaltar que esta banda se desplaza hacia longitudes de onda más bajas en relación con la de las muestras lejanas al domo. Así, esta banda varía desde  $886\text{ cm}^{-1}$ , en las muestras lejanas, hasta  $874\text{ cm}^{-1}$ , en las cercanas (Figura 4.76). Este hecho sugiere que en las esmectitas de las muestras cercanas al domo hay una mayor proporción de  $\text{Fe}^{3+}$  en la capa octaédrica, de acuerdo con lo observado por Cracium (1984), Russell y Fraser (1994) y Vantelón *et al.* (2001). Estos autores pusieron de manifiesto que existe una correlación lineal entre el contenido en Fe octaédrico de las esmectitas y la posición de la banda  $\text{AlFeOH}$ , de tal manera que la posición de esta banda se desplaza a longitudes de onda más bajas a medida que aumenta el contenido en Fe octaédrico.

Al comparar los espectros de todas estas muestras (ver Figura 4.76) se observa que existen variaciones en la intensidad de las tres bandas descritas, lo que es debido a variaciones en los contenidos de Al, Mg y Fe en la capa octaédrica. Concretamente, en la mayoría de las muestras de los sondeos SE8 y SE10 se observa que la banda a  $875\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{AlFeOH}$ ) tiene mayor intensidad que en las muestras de los otros sondeos. Este hecho, junto con la presencia

de las bandas a 3570 y 3600  $\text{cm}^{-1}$ , sugiere que las esmectitas procedentes de los sondeos SE8 y SE10 son más ricas en Fe que las procedentes del resto de los sondeos. Además, en casi todas las muestras de los sondeos SE8 y SE10, así como en las muestras SE1M7 y SE3M26, hay que destacar la presencia de una banda en torno a 685  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a las vibraciones fuera de plano del grupo Fe-O de las esmectitas ricas en Fe. Estos datos están de acuerdo con las fórmulas estructurales obtenidas a partir del análisis químico mediante MET+EDX, que indican que las muestras están constituidas por esmectitas ricas en Fe, especialmente las procedentes de los sondeos SE8 y SE10, los más cercanos al domo.

Por otro lado, en algunas muestras aparece una banda a 625  $\text{cm}^{-1}$  que puede corresponder a las vibraciones fuera de plano del grupo Al-O de las esmectitas ricas en Al o bien a cristobalita, como se ha explicado anteriormente. De acuerdo con Bishop *et al.* (2002), las bandas en torno a 680  $\text{cm}^{-1}$  en algunas esmectitas ricas en Fe, y las próximas a 630  $\text{cm}^{-1}$ , en esmectitas ricas en Al, se asignan a las vibraciones de deformación de los grupos OH cuando la estructura de la arcilla está alterada por los procesos siguientes: a) una sustitución anormalmente alta de Si por Al o  $\text{Fe}^{3+}$  en la capa tetraédrica; y/o b) variaciones en la posición de los grupos OH debidas a la pérdida de algunos de estos grupos. Estas bandas podrían ser las correspondientes a las vibraciones fuera de plano de los grupos OH descritas por Farmer (1974) y representar pequeñas zonas (*pockets*) trioctaédricas dentro de una esmectita dioctaédrica.

En la mayoría de los espectros se observa una banda a 800  $\text{cm}^{-1}$  que, en las muestras SE3M4 y SE3M12 presenta una alta intensidad. Esta banda indica la presencia de cristobalita, mineral que también se ha detectado por DRX y MEB+EDX.

Por último, conviene resaltar que la muestra SE10M12 presenta una banda muy débil a 750  $\text{cm}^{-1}$  y otra a 690  $\text{cm}^{-1}$ , que podría asociarse a las vibraciones de deformación de los grupos OH de la clorita (Bishop *et al.*, 2008) o del interestratificado clorita/esmectita. Esta banda, junto con las situadas a 3700  $\text{cm}^{-1}$ , parece confirmar la existencia de clorita, probablemente formando parte del interestratificado clorita/esmectita, del tipo corrensite.



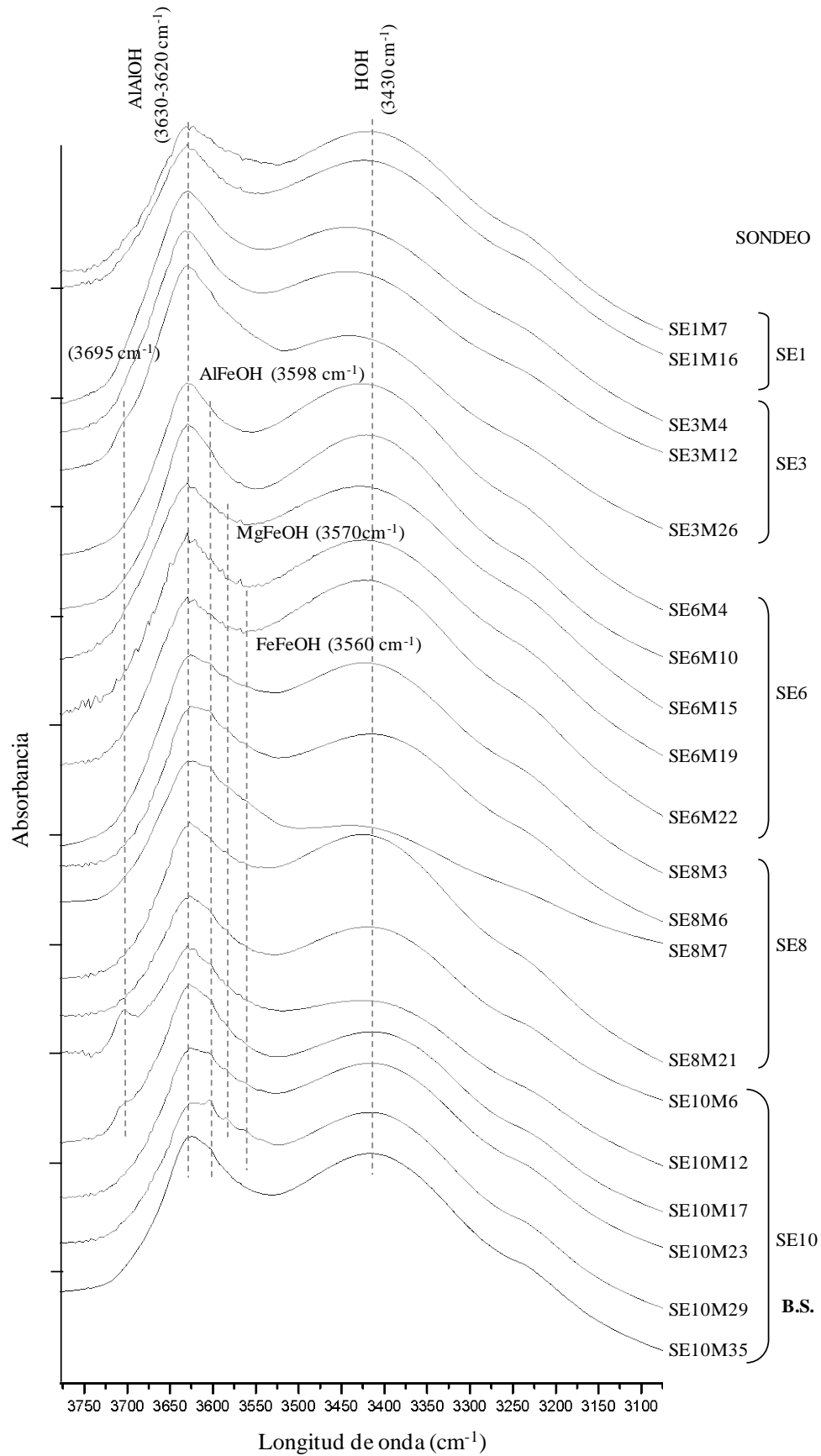


Figura 4.75. Espectros de IRTF de las muestras de la formación Tobas Blancas atravesada por los sondeos cercanos al domo (*OH-stretching region*). B.S.: Nivel Base Surge.

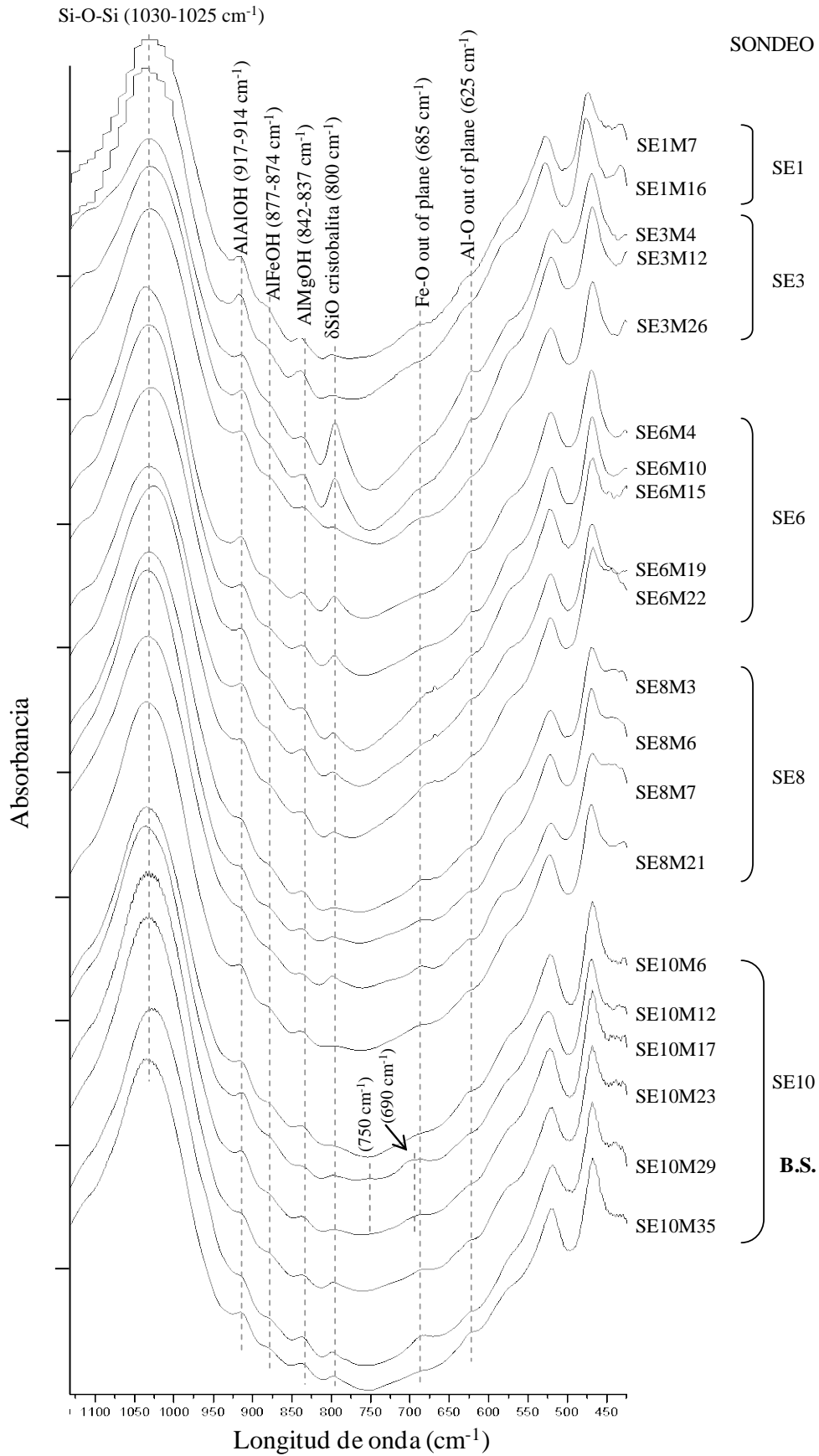


Figura 4.76. Espectros de IRTF de las muestras de la formación Tobas Blancas atravesada por los sondeos cercanos al domo (*OH-bending region*). B.S.: Nivel Base Surge.

#### 4.4.2. Muestras procedentes de la formación *Mass Flow*

Además de las muestras de la formación Tobas Blancas, procedentes de sondeos alejados y cercanos al domo, se han estudiado también cinco muestras representativas de la formación *Mass Flow*, de los sondeos alejados.

En la Figura 4.77, en la que se muestra la región de tensión de los grupos OH, comprendida entre 3750 y 3200  $\text{cm}^{-1}$ , se observa, al igual que en las muestras de la formación Tobas Blancas, que todos los espectros presentan una banda de absorción a 3620  $\text{cm}^{-1}$ , debida a las vibraciones de tensión de los grupos AlAlOH de la capa octaédrica de las esmectitas alumínicas dioctaédricas. Además, en todas las muestras, excepto en la S1M4, se observa claramente un hombro a 3600  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a las vibraciones de tensión del grupo AlFeOH (Farmer, 1974; Petit *et al.*, 1995; Komadel *et al.*, 1999) y que se ha explicado por la presencia de una esmectita rica en Fe o de una clorita, también rica en Fe.

Por otro lado, en las muestras S1M6 y S2M6 se distingue un hombro a 3570  $\text{cm}^{-1}$  de baja intensidad, que en las muestras S1M4 y S3M5 es una banda, atribuido a las vibraciones de tensión del grupo MgFeOH (Madejovà *et al.*, 1994; Petit *et al.*, 1995, 2002; Bishop *et al.*, 1999; Komadel *et al.*, 1999). La presencia de esta banda podría explicarse por la presencia de una esmectita rica en Fe, como ocurría en algunas muestras de las Tobas Blancas cercanas al domo. Estos datos estarían de acuerdo con los obtenidos por DRX. El hecho de que la saponita rica en Fe y la corrensita no se hayan detectado claramente por IRTF podría explicarse por haber empleado la fracción <2  $\mu\text{m}$  en este tipo análisis, tamaño muy inferior al observado por MEB para estos filosilicatos (entre 10 y 20  $\mu\text{m}$ ).

Hay que resaltar que en las muestras S1M4 y S1M6 se observa una banda intensa en torno a 3700  $\text{cm}^{-1}$ , que también está presente en la muestra S3M5, aunque menos pronunciada. Esta banda también se ha observado en alguna muestra cercana al domo de la formación Tobas Blancas y, como se ha mencionado, podría corresponder a la vibración de tensión de los grupos OH de una clorita (Van del Marel y Beutelspacher, 1976; Wilson, 1994) o de una saponita rica en Fe (Farmer, 1958), probablemente en forma de interestratificado clorita/esmectita, del tipo corrensita, ya que los datos de DRX y MEB+EDX han puesto de manifiesto la presencia en estas muestras de cantidades significativas de este interestratificado clorita/esmectita. Además, se observa en todas las muestras una banda a 3675  $\text{cm}^{-1}$ , de muy

baja intensidad, que podría corresponder a la vibración de tensión de los grupos OH de una clorita (Bishop *et al.*, 2008) o de una saponita (Madejová, 2003). En este sentido, hay que resaltar que en estas muestras se han identificado esmectitas de composición intermedia entre beidellita y saponita rica en Fe. También presentan la banda de absorción a  $3425\text{ cm}^{-1}$ , debida a las vibraciones de tensión de los grupos OH de las moléculas de agua asociadas a las esmectitas dioctaédricas.

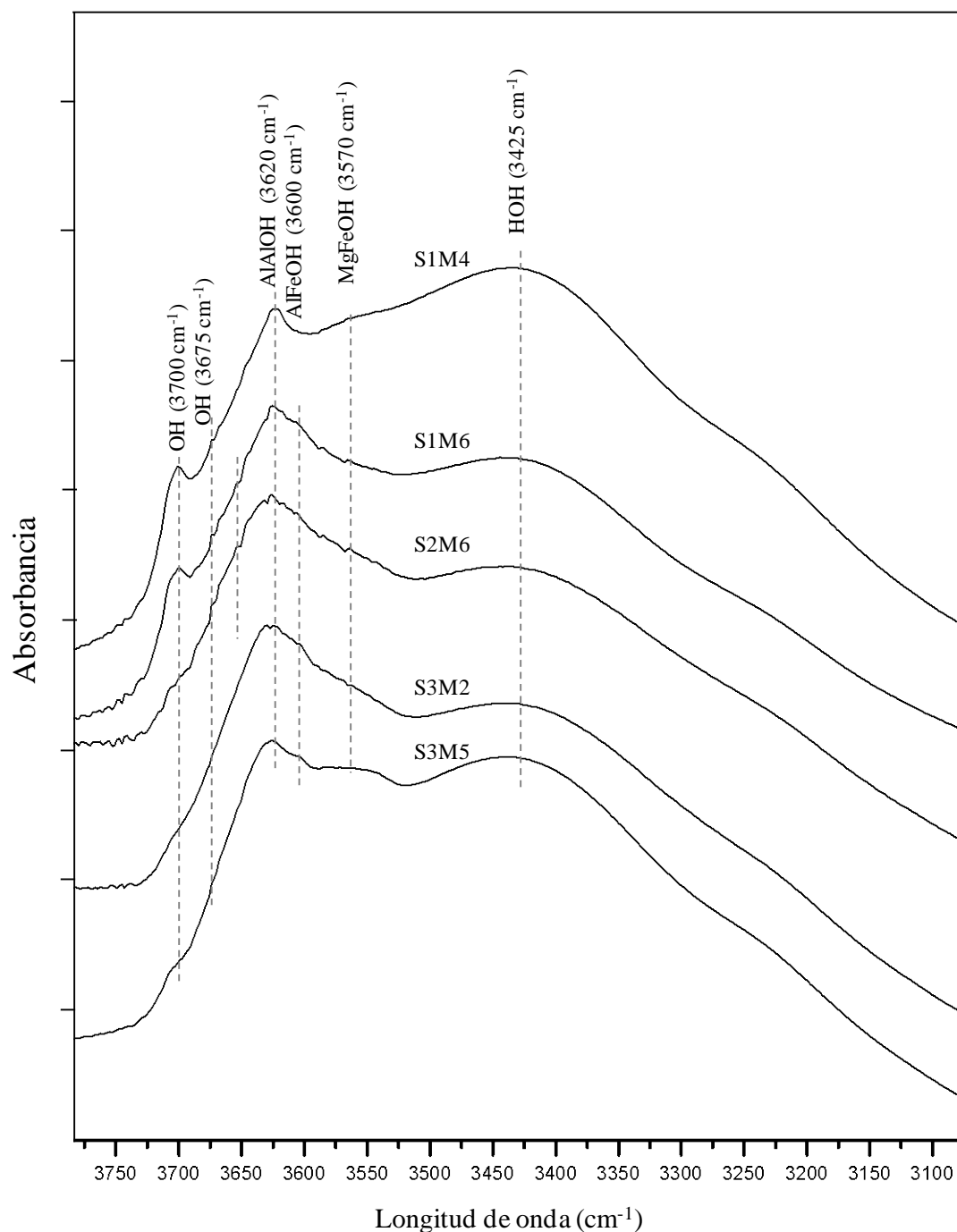


Figura 4.77. Espectros de IRTF de las muestras de la formación *Mass Flow* atravesada por los sondeos lejanos al domo (*OH-stretching region*).

En la región de flexión o deformación de los grupos OH (*OH bending*) (Figura 4.78) se observa una banda intensa a  $1025\text{ cm}^{-1}$ , que se asigna a la vibración de tensión de los enlaces Si-O-Si en las esmectitas dioctaédricas (Goodman, 1976). Junto a esta banda, y en las muestras S1M4 y S1M6, se observa un pequeño hombro, en torno a  $1010\text{ cm}^{-1}$ , que podría corresponder a los enlaces Si-O-Si de las esmectitas trioctaédricas, del tipo saponita.

Al analizar la región entre  $950$  y  $600\text{ cm}^{-1}$  se observan tres bandas: i) a  $915\text{ cm}^{-1}$ , que se corresponde con las vibraciones de deformación del grupo AlAlOH, típica de las esmectitas dioctaédricas; ii) a  $840\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde al grupo AlMgOH (Cracium, 1984), la cual es indicativa de la sustitución parcial del Al por el Mg; y iii) a  $870\text{ cm}^{-1}$ , que es debida a las vibraciones de deformación del grupo AlFeOH (Farmer, 1974), indicativa de la sustitución parcial del Al por el  $\text{Fe}^{3+}$ . La posición de esta banda a bajas longitudes de onda es propia de las esmectitas ricas en Fe (Russell y Fraser, 1994; Vantelón *et al.*, 2001). Hay que resaltar que esta última banda está ausente en las muestras S1M4 y S1M6, lo que podría explicarse considerando que existe escasa sustitución de  $\text{Fe}^{3+}$  por Al octaédrico; mientras que la banda del grupo AlMgOH está muy marcada. Dado que la fórmula estructural de las esmectitas de estas muestras se corresponden con esmectitas intermedias entre beidellitas y saponitas ricas en Fe, siendo el Mg el principal catión octaédrico, seguido por el Al y Fe, se sugiere que el Fe de estas muestras estaría probablemente en forma de  $\text{Fe}^{2+}$ . Además, en estas muestras existe el interestratificado clorita/esmectita, del tipo corrensita.

Además, las muestras S2M6, S3M2 y S3M5 presentan una banda con máximo en torno a  $680\text{ cm}^{-1}$ , que podría ser debida a las vibraciones fuera de plano del grupo Fe-O de las esmectitas ricas en Fe; mientras que las muestras S1M4 y S1M6 presentan una banda muy ancha en torno a  $690\text{ cm}^{-1}$  que podría corresponder a la suma de las bandas a  $690\text{ cm}^{-1}$  y  $680\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a las vibraciones fuera de plano del grupo Fe-O de las esmectitas ricas en Fe y a la presencia de clorita y/o saponita. La existencia en estas dos últimas muestras y en la S3M5 de una banda a  $750\text{ cm}^{-1}$  confirmaría la presencia de clorita, como interestratificado con la esmectita, en forma de corrensita. Según Hayashi y Oinuma (1965), las cloritas presentan bandas entre  $620$  y  $692\text{ cm}^{-1}$  y entre  $744$  y  $765\text{ cm}^{-1}$ , variando su posición en función de la composición del catión octaédrico. Estas bandas son debidas a las vibraciones de deformación de los grupos OH (Farmer, 1974; Bishop *et al.*, 2008).

Por último, las muestras S1M4 y S1M6 tienen el doblete de las vibraciones de deformación de los enlaces Si-O del cuarzo, a  $798$  y  $778\text{ cm}^{-1}$  (Cracium, 1984; Vantelón *et al.*, 2001).

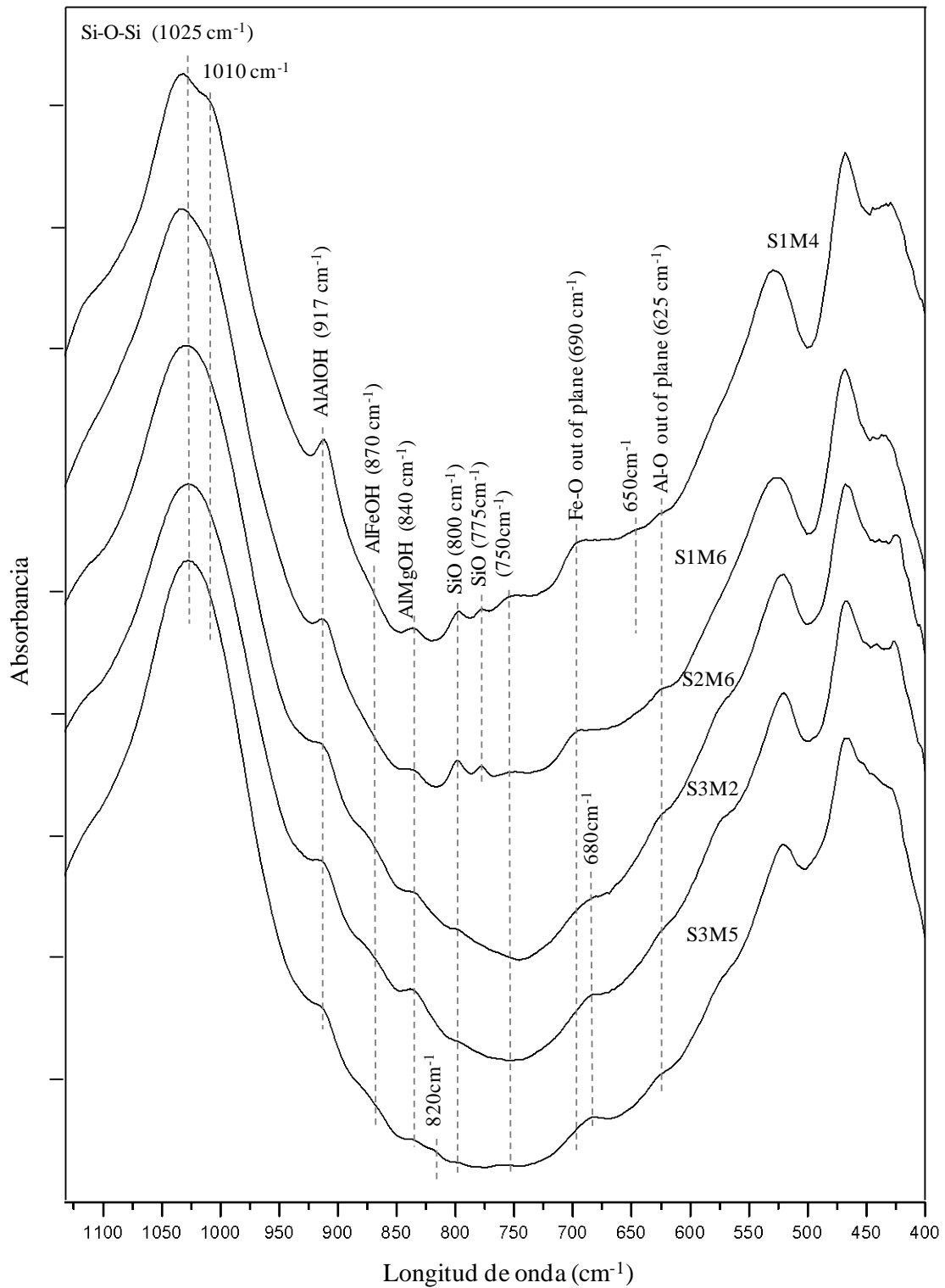


Figura 4.78. Espectros de IRTF de las muestras de la formación *Mass Flow* atravesada por los sondeos lejanos al domo (*OH-bending region*).

#### 4. 4. 3. Resumen y conclusiones preliminares

- Todas las muestras de la formación Tobas Blancas lejanas y cercanas al domo presentan espectros IRTF con las bandas características de las esmectitas dioctaédricas ricas en Al.
- Las muestras cercanas al domo presentan, además de las bandas típicas de las esmectitas dioctaédricas ricas en Al, bandas a  $3600\text{ cm}^{-1}$ , a  $3570\text{ cm}^{-1}$  y a  $3560\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a las vibraciones de los grupos AlFeOH, MgFeOH y FeFeOH, respectivamente, y que son características de las esmectitas ricas en Fe. Este hecho se observa particularmente en las muestras correspondientes a los sondeos SE8 y SE10, los más cercaos al domo.
- Las muestras cercanas al domo, SE3M26, SE10M12 y SE10M17 presentan una banda en torno a  $3695\text{ cm}^{-1}$  que junto con la presencia de las bandas a  $750\text{ cm}^{-1}$  y  $690\text{ cm}^{-1}$  podría asociarse a la existencia de clorita, probablemente como interestratificado con la esmectita, en forma de corrensita.
- Existen diferencias notables entre las muestras lejanas y cercanas al domo en lo referente a las bandas de la región *OH-bending*, ya que en los espectros de las primeras, la banda correspondiente al grupo AlFeOH es muy débil; mientras que en las segundas, esta banda suele ser más intensa, situándose hacia longitudes de onda menores. Este hecho es indicativo de una mayor proporción de Fe octaédrico en las muestras cercanas.
- En la mayoría de las muestras de los sondeos SE8 y SE10, y en sólo una muestra del sondeo SE1, todas ellas cercanas al domo, se observa una banda en torno a  $685\text{ cm}^{-1}$  que normalmente se asocia a las vibraciones fuera de plano del grupo Fe-O, características de las esmectitas ricas en Fe.
- Los cinco espectros analizados de las muestras de la formación *Mass Flow* alejadas del domo presentan también, en la región de *OH-strecthing*, una banda a  $3630\text{ cm}^{-1}$ , característica de esmectitas dioctaédricas ricas en Al y un hombro en torno a  $3600\text{ cm}^{-1}$ ,

que corresponde a las tensiones del grupo  $\text{AlFeOH}$  de las esmectitas ricas en Fe o de una clorita también rica en Fe. Además, en algunas muestras de esta formación se observa la banda a  $3570\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a las vibraciones de tensión del grupo  $\text{MgFeOH}$ , características de las esmectitas ricas en Fe.

- En tres muestras de la formación *Mass Flow* se observa una banda a  $3700\text{ cm}^{-1}$ , que podría corresponder a la vibración de tensión de los grupos OH de una clorita. Las bandas a  $690\text{ cm}^{-1}$  y a  $750\text{ cm}^{-1}$ , aproximadamente, corroborarían la presencia de este mineral, probablemente en forma de interestratificado clorita/esmectita, del tipo corrensita, mineral que se ha identificado mediante DRX en estas muestras.
- Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos en el estudio mineralógico y cristalquímico y corroboran la presencia de esmectitas ricas en Fe en las muestras de la formación Tobas Blancas cercanas al domo y en las de la formación *Mass Flow*. Además, se han detectado contenidos menores de clorita rica en Fe en algunas muestras de las Tobas Blanca cercanas al domo, probablemente formando parte del interestratificado clorita/esmectita. Sin embargo, estas especies minerales no han sido observadas en las muestras de la Formación Tobas Blancas alejada del domo, en la que solamente se han detectado esmectitas alumínicas dioctaédricas.



## 4.5. CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

### 4.5.1. Fundamentos teóricos

La espectroscopia Mössbauer permite conocer la proporción de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ , así como la coordinación del Fe en la estructura de las arcillas (tetraédrica u octaédrica). Además, Los espectros Mössbauer a temperatura ambiente o a baja temperatura permiten identificar la existencia de óxidos de Fe asociados a los filosilicatos.

Cada especie de Fe consta de dos líneas, generalmente de igual intensidad, que forman el denominado doblete cuadrupolar, de manera que el espectro de una muestra sería la suma de los dobletes de cada una de las fases de Fe presentes. Cada doblete está caracterizado por dos parámetros Mössbauer característicos: el desplazamiento isomérico ( $\delta$ ) y el desdoblamiento cuadrupolar ( $\Delta$ ) (Figura 4.79), los cuales proporcionan información del estado de oxidación y la coordinación del Fe. Además, el desdoblamiento cuadrupolar aporta información sobre la simetría de la estructura. La identificación de cada especie de Fe se realiza mediante la representación de los parámetros obtenidos en el diagrama propuesto por Bancroft (1973) y Coey (1974; 1980), en el que están representados los rangos de valores  $\delta$  y  $\Delta$  para el  $\text{Fe}^{2+}$  octaédrico y el  $\text{Fe}^{3+}$  tetraédrico y octaédrico, a partir de datos existentes en la literatura.

Otro parámetro Mössbauer característico es el campo magnético hiperfino (H), que se refleja por la aparición de un sextete en el espectro. Aporta información de las posibles fases magnéticas presentes en la muestra, por lo que permite caracterizar el Fe que está en forma de óxidos y, además, identifica la especie mineral. Además, debido a que el ordenamiento magnético depende de la temperatura, para poder observar determinadas fases de Fe es preciso realizar ocasionalmente los espectros a bajas temperaturas (16°K). La identificación de las fases se realiza comparando los valores obtenidos con los de la literatura (Dyar *et al.*, 2006).

El análisis de los espectros Mössbauer permite, además, la semicuantificación de los diferentes componentes de Fe, ya que el área del espectro (doblete o sextete) es proporcional a su concentración en la muestra.

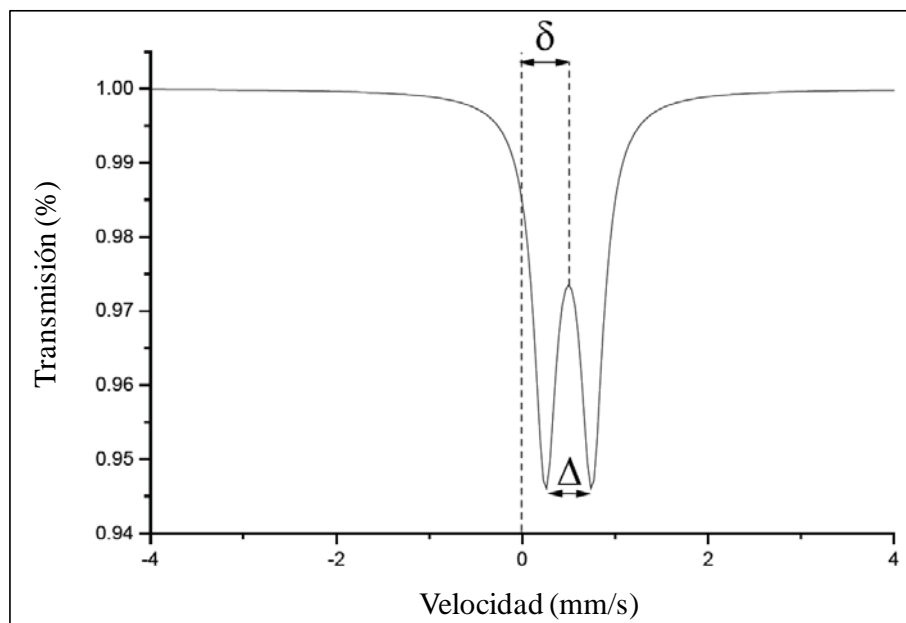


Figura 4.79. Espectro Mössbauer mostrando los dos parámetros característicos: el desplazamiento isomérico ( $\delta$ ) y el desdoblamiento cuadrupolar ( $\Delta$ ).

#### 4. 5. 2. Resultados

Mediante esta técnica se han estudiado cinco muestras arcillosas (fracción  $<2 \mu\text{m}$ ) procedentes de la formación Tobas Blancas. Una de ellas pertenece al grupo correspondiente a las alejadas del domo volcánico (MTO-14) y cuatro pertenecen al grupo de las muestras cercanas (SE1M7, SE6M19, SE8M6, SE10M12).

Los valores de los parámetros ( $\delta$ ,  $\Delta$  y  $H$ ) obtenidos de los espectros, así como las concentraciones relativas de las diferentes especies de Fe en todas las muestras analizadas están recogidos en la Tabla 4.27. Estos parámetros, han permitido determinar la existencia de óxidos de Fe, así como asignar las especies de Fe presentes en las esmectitas estudiadas. Para lo cual se han representado los valores  $\delta$  y  $\Delta$  en el diagrama propuesto por Bancroft (1973) y Coey (1974; 1980) (Figura 4.80). Se observa que todas las muestras presentan parámetros que se proyectan en los campos asignados al  $\text{Fe}^{2+}$  y al  $\text{Fe}^{3+}$  en coordinación octaédrica. Además, las muestras SE6M19, SE8M6 y SE10M12 presentan dos especies de  $\text{Fe}^{3+}$  octaédrico, uno de ellos con un valor alto de  $\Delta$ , que se atribuye a una coordinación octaédrica altamente distorsionada. Por último, se observa que ninguna de las muestras presenta  $\text{Fe}^{3+}$  en coordinación tetraédrica.

Tabla 4.27. Parámetros hiperfinos obtenidos de los espectros Mössbauer, asignación de las diferentes especies de Fe y sus concentraciones relativas en las muestras estudiadas.

Muestra	T (°K)	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ ó $2\epsilon$ (mm/s)	H(T)	Asignación	% Fe
<b>MTO-14 Lejana</b>	300	0.32	0.53	-	Fe <sup>3+</sup> (VI)	98
		1.10*	2.82*	-	Fe <sup>2+</sup> (VI)	2
	16	0.46	0.53	-	Fe <sup>3+</sup> (VI)	98
		1.30*	3.00*	-	Fe <sup>2+</sup> (VI)	2
<b>SE1M7 Cercana</b>	300	0.36	0.54	-	Fe <sup>3+</sup> (VI)	97
		1.15	2.82	-	Fe <sup>2+</sup> (VI)	3
<b>SE6M19 Cercana</b>	300	0.36	0.53	-	Fe <sup>3+</sup> (VI)	34
		1.10	2.72	-	Fe <sup>2+</sup> (VI)	31
		0.42	1.18	-	Fe <sup>3+</sup> (VI) distorsionada	31
		0.33	-0.22	53.1	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Hematites	4
<b>SE8M6 Cercana</b>	300	0.33	0.55	-	Fe <sup>3+</sup> (VI)	74
		1.10	2.82	-	Fe <sup>2+</sup> (VI)	4
		0.39	1.11	-	Fe <sup>3+</sup> (VI) distorsionada	22
	16	0.45	0.56	-	Fe <sup>3+</sup> (VI)	74
		1.26	3.02	-	Fe <sup>2+</sup> (VI)	4
		0.48	1.18	-	Fe <sup>3+</sup> (VI) distorsionada	22
<b>SE10M12 Cercana</b>	300	0.36	0.54	-	Fe <sup>3+</sup> (VI)	69
		1.13	2.82	-	Fe <sup>2+</sup> (VI)	6
		0.38	1.12	-	Fe <sup>3+</sup> (VI) distorsionada	22
		0.33	-0.20	51.3	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Hematites	3

$\delta$ : Desplazamiento isomérico;  $\Delta$ : desdoblamiento cuadrupolar (en dobletes);  $2\epsilon$ : desplazamiento cuadrupolar (en sextetes); \*: Existe una gran incertidumbre en la medida de los parámetros de este doblete, debido a su baja intensidad; H: campo magnético hiperfino; (VI): coordinación octaédrica.

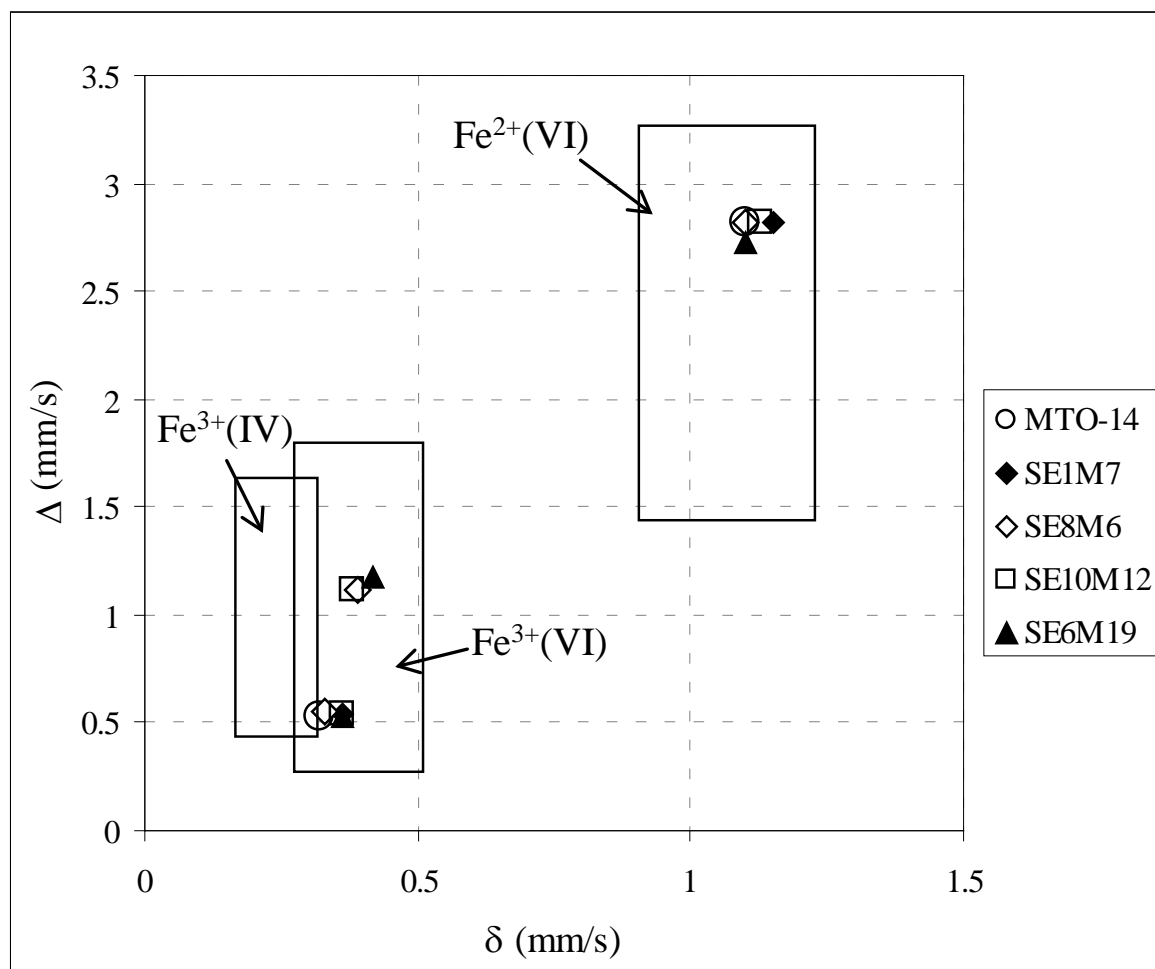


Figura 4.80. Representación sobre el diagrama de Bancroft (1973) y Coey (1974; 1980) de los valores del desplazamiento isomérico ( $\delta$ ) y del desdoblamiento cuadrupolar ( $\Delta$ ) obtenidos a partir de los espectros de las muestras estudiadas. En el cual se representan los rangos de valores para las diferentes especies de Fe en silicatos a partir de datos conocidos en la literatura. Obsérvese que las muestras SE6M19, SE8M6 y SE10M12 presentan dos especies de Fe<sup>3+</sup> (VI), uno de ellos con un valor alto de  $\Delta$ .

Una vez descritos los parámetros Mössbauer de todas las muestras en general, se ha procedido a la interpretación detallada de cada uno de los espectros.

En la **muestra MTO-14, alejada del domo**, en los dos espectros obtenidos a 300° y 16°K (Figura 4.81), se observa un intenso doblete paramagnético con un valor de desplazamiento isomérico ( $\delta$ ) de 0.32 mm/s y de desdoblamiento cuadrupolar ( $\Delta$ ) de 0.53 mm/s, que se atribuye al Fe<sup>3+</sup> en coordinación octaédrica (ver Tabla 4.27 y Figura 4.80), y que corresponde aproximadamente al 98% de las especies de Fe presentes.

Además, los espectros presentan un doblete de muy baja intensidad con los parámetros desplazamiento isomérico ( $\delta$ ) de 1.10 mm/s y de desdoblamiento cuadrupolar ( $\Delta$ ) de 2.82 mm/s, que son típicos del Fe<sup>2+</sup> en coordinación octaédrica (Ver Figura 4.80), y que

corresponde aproximadamente al 2 %. La ausencia de sextetes magnéticos en el espectro a 16°K corrobora la ausencia de óxidos de  $\text{Fe}^{3+}$  en la muestra, confirmando, a su vez, que todo el Fe de esta fracción arcillosa está en la estructura de la esmectita.

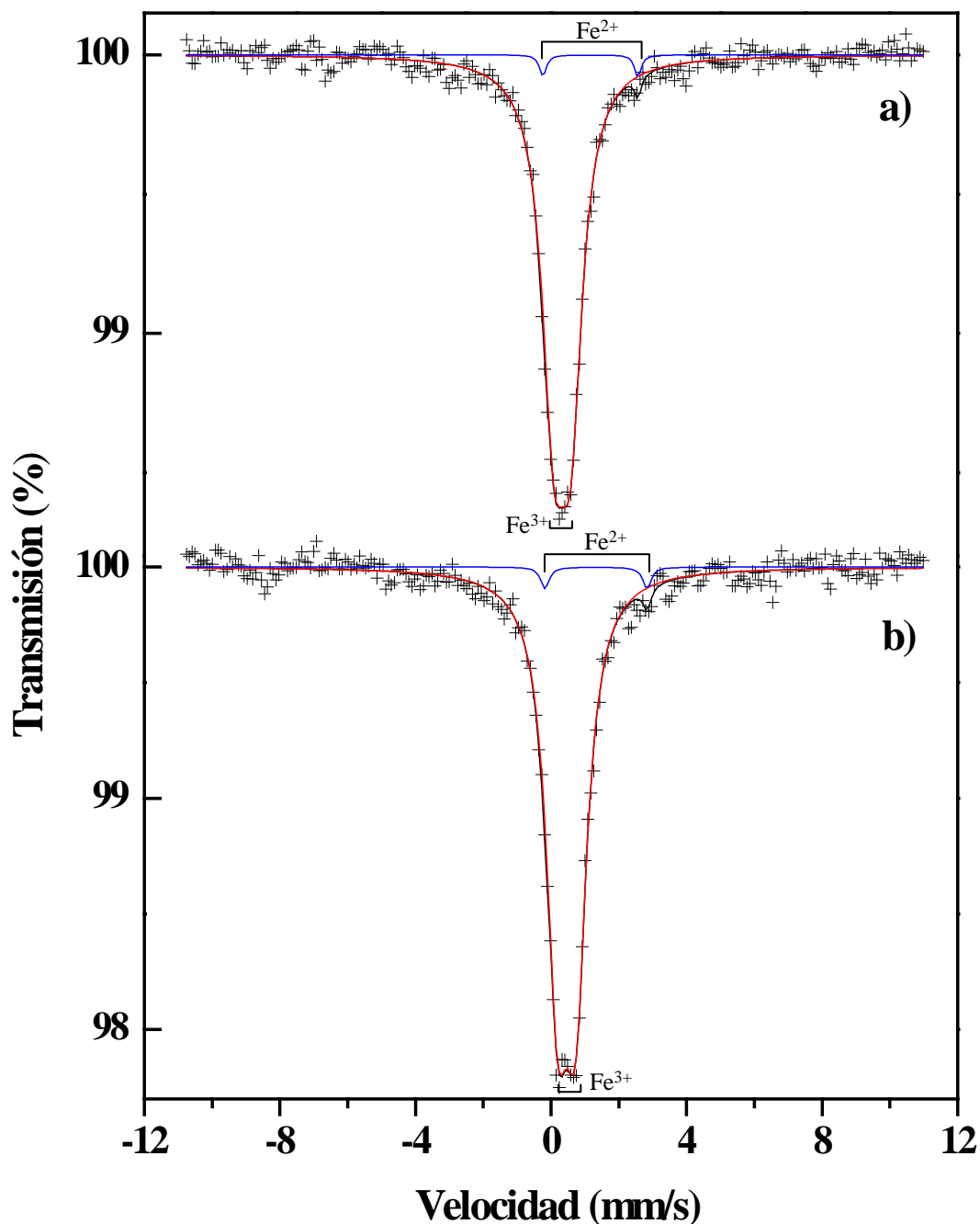


Figura 4.81. Espectros Mössbauer de la muestra MTO-14: **a)** espectro a temperatura ambiente (300°K); y **b)** a 16°K. Obsérvese en los dos espectros los dobletes correspondientes al  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  octaédricos.

**Los espectros de las muestras cercanas al domo** presentan características diferentes a la de la muestra anteriormente descrita, a excepción del correspondiente a la **muestra SE1M7** que es similar. Así, el espectro de esta muestra (Figura 4.82) presenta dos dobletes, uno intenso

con valores de desplazamiento isomérico ( $\delta$ ) y de desdoblamiento cuadrupolar ( $\Delta$ ) de 0.36 mm/s y 0.54 mm/s, respectivamente, característico del  $\text{Fe}^{3+}$  en coordinación octaédrica, que equivale aproximadamente al 97 % de las especies de Fe presentes en la misma, y otro, de baja intensidad, típico del  $\text{Fe}^{2+}$  en posiciones octaédricas y que equivale aproximadamente al 3%. En este espectro tampoco se observan sextetes magnéticos, lo que indica la ausencia de óxidos de  $\text{Fe}^{3+}$ .

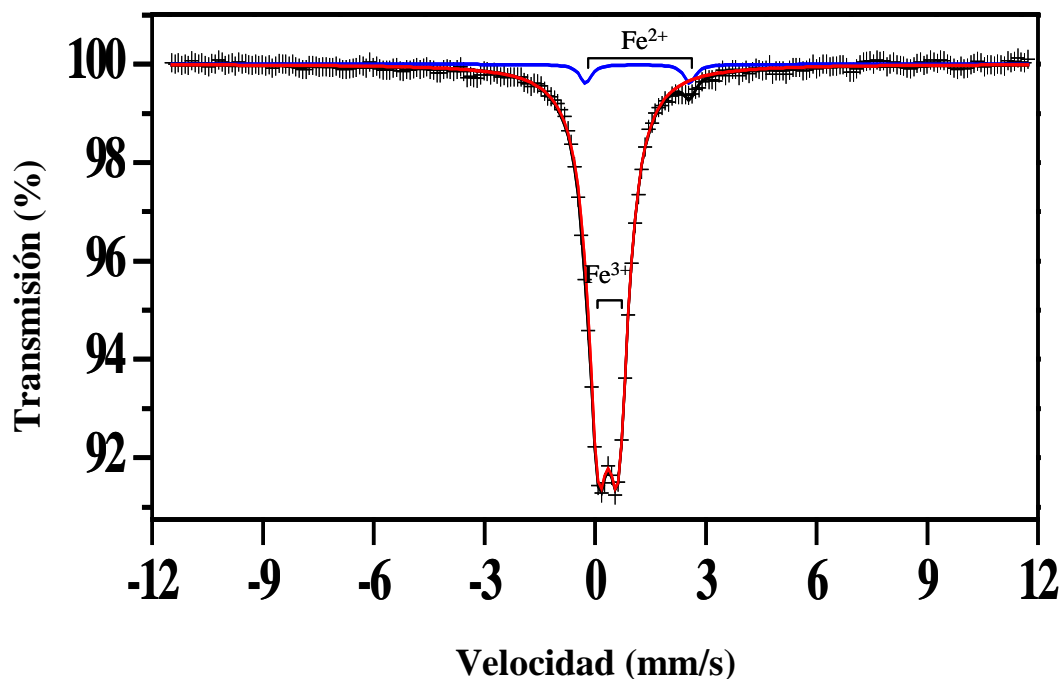


Figura 4.82. Espectro Mössbauer de la muestra SE1M7 obtenido a temperatura ambiente (300°K). Obsérvese, al igual que en el espectro de la muestra MTO-14, los dobletes debidos al  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  octaédricos.

La **muestra SE6M19** presenta un espectro muy diferente a los de las muestras anteriores (Figura 4.83), en el que se observan dos dobletes paramagnéticos característicos del  $\text{Fe}^{3+}$  en coordinación octaédrica. Uno presenta parámetros ( $\delta$ ) y ( $\Delta$ ) similares a los de las muestras anteriores, 0.36 mm/s y 0.53 mm/s, respectivamente, y representa aproximadamente el 34 % de las especies de Fe, mientras que el otro presenta un valor del desdoblamiento cuadrupolar mucho mayor (1.18 mm/s), y que es atribuido al  $\text{Fe}^{3+}$  en coordinación octaédrica altamente distorsionada. Este Fe representa aproximadamente el 31 % de las especies de Fe de la muestra. Además, hay que resaltar la presencia de un doblete, también de alta intensidad, con un valor de desplazamiento isomérico ( $\delta$ ) de 1.10 mm/s y de desdoblamiento cuadrupolar ( $\Delta$ ) de 2.72 mm/s, que son característicos del  $\text{Fe}^{2+}$  y que representa el 31 % del Fe de la muestra. Este doblete, junto con el correspondiente al  $\text{Fe}^{3+}$  en coordinación octaédrica distorsionada, es

similar al obtenido por Beaufort y Meunier (1994) en una muestra de saponita (Figura 4.84). Este hecho sugiere que la muestra estaría compuesta por una mezcla de montmorillonita y de saponita rica en Fe. A este respecto, conviene recordar que esta muestra presenta las dos reflexiones (060) a 1.50 y 1.53 Å, típicas de las esmectitas di y trioctaédricas, en el diagrama de DRX de polvo desorientado.

Por último, se observa un sextete magnético cuyos parámetros permiten asociarlo con la presencia de óxidos de  $\text{Fe}^{3+}$  libres, específicamente hematitas ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) (Dyar *et al.*, 2006), y que constituyen aproximadamente el 4% de las especies de Fe.

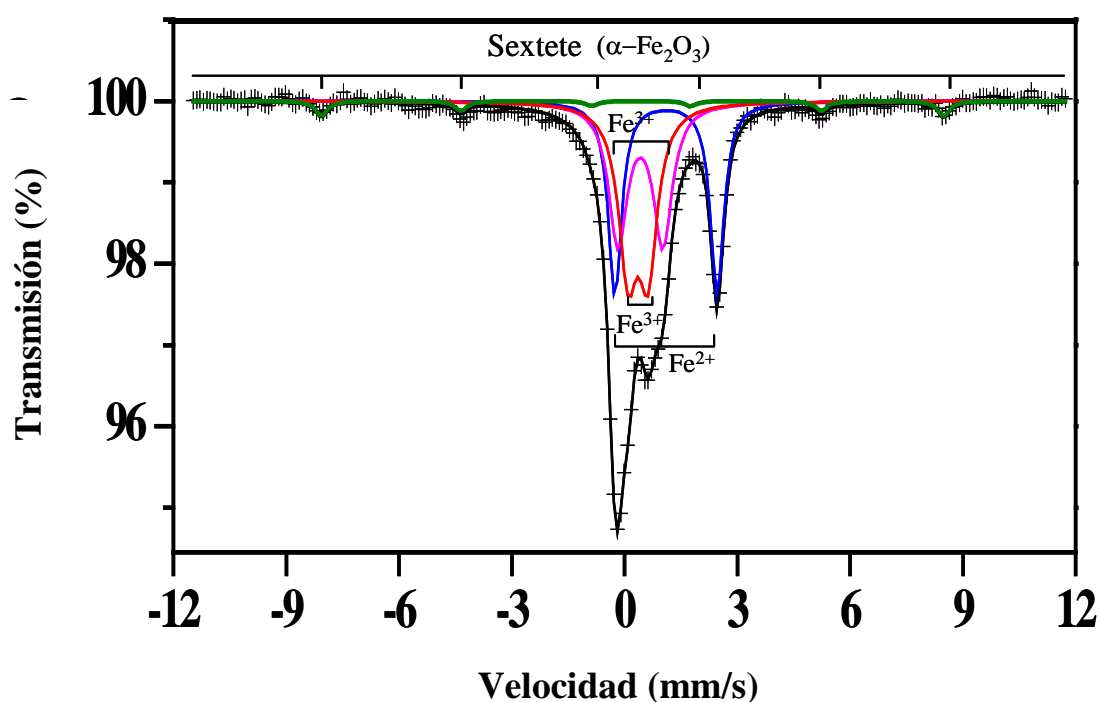


Figura 4.83. Espectro Mössbauer de la muestra SE6M19 obtenido a temperatura ambiente (300°K). Obsérvese la existencia de dos dobletes, uno en rojo y otro, muy intenso, en azul, correspondientes al  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$  octaédricos, respectivamente. Además, se observa otro doblete (en rosa) correspondiente al  $\text{Fe}^{3+}$ , cuyo desdoblamiento cuadrupolar es de 1.18 mm/s y que se ha interpretado como correspondiente a  $\text{Fe}^{3+}$  en coordinación octaédrica muy distorsionada. Por último, obsérvese la existencia de un sextete (en verde) correspondiente a los óxidos de  $\text{Fe}^{3+}$  libres.

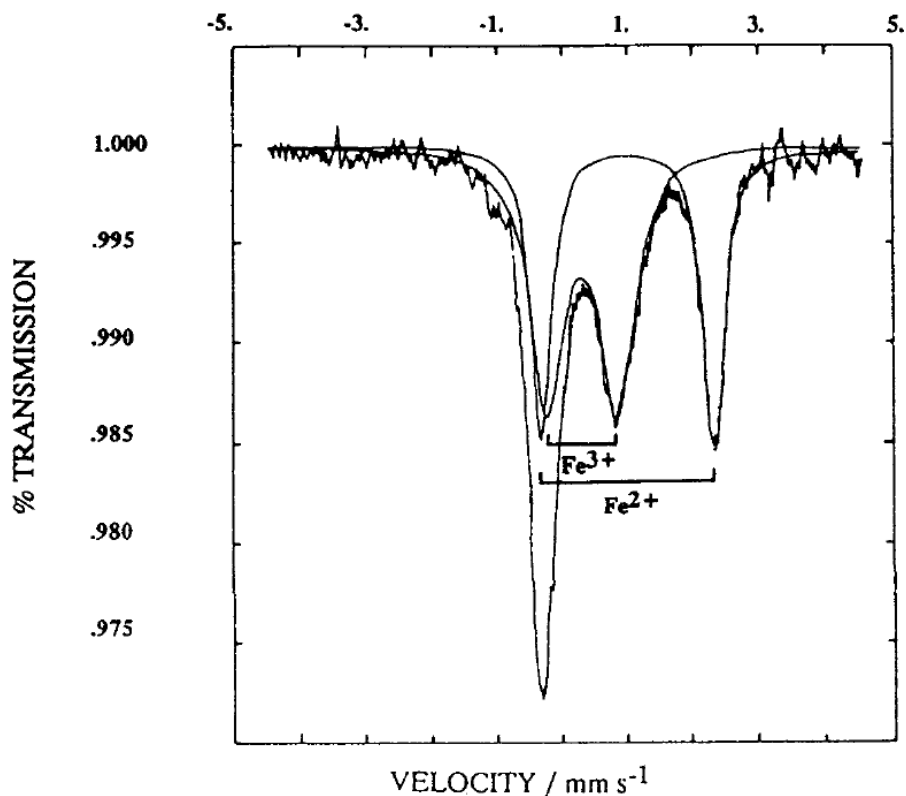


Figura 4.84. Espectro Mössbauer obtenido por Beaufort y Meunier (1994) en una muestra de saponita, en el que se observan, por un lado, el doblete intenso correspondiente al  $\text{Fe}^{2+}$ , y por otro, el doblete correspondiente al  $\text{Fe}^{3+}$  en coordinación octaédrica altamente distorsionada, dado el alto valor del desdoblamiento cuadrupolar (1.09 mm/s). Nótese la similitud entre este espectro y el correspondiente a la muestra SE6M19 aquí estudiada.

Los dos espectros de la **muestra SE8M6** (Figura 4.85), al igual que el de la muestra anterior (SE6M19), presentan dos dobletes paramagnéticos característicos del  $\text{Fe}^{3+}$  en coordinación octaédrica: uno, que presenta parámetros similares a los de las muestras anteriores, representa aproximadamente el 74 % de las especies de Fe en la muestra, y otro, con un valor del desdoblamiento cuadrupolar considerablemente alto (1.11 mm/s), que es indicativo del  $\text{Fe}^{3+}$  en coordinación octaédrica altamente distorsionada, y que representa el 22 %. Además, presenta un pequeño doblete con parámetros que se atribuyen a la existencia de  $\text{Fe}^{2+}$ , en un contenido aproximado del 4 %. El espectro tomado a 16°K no muestra componente magnética alguna, descartándose así la presencia de óxidos de  $\text{Fe}^{3+}$  libres.



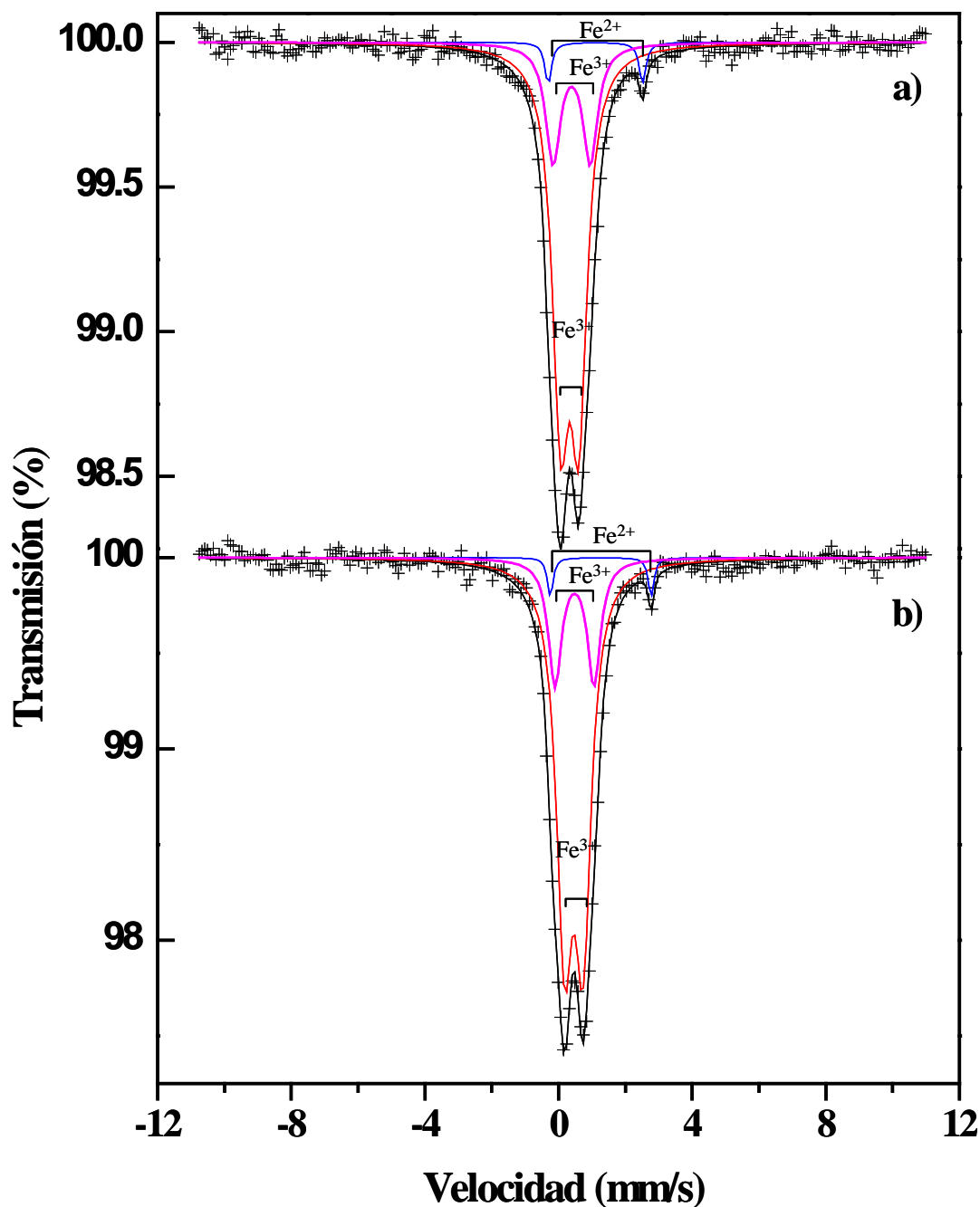


Figura 4.85. Espectros Mössbauer de la muestra SE8M6: **a)** espectro a temperatura ambiente (300°K); y **b)** a 16°K. Obsérvese en los dos espectros la existencia de dos dobletes, uno en rojo y otro en azul, correspondientes al  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$  octaédricos, respectivamente. Además, se observa otro doblete (en rosa) correspondiente al  $\text{Fe}^{3+}$ , cuyo desdoblamiento cuadrupolar es de 1.11 mm/s, y que indica que una parte del  $\text{Fe}^{3+}$  está en coordinación octaédrica muy distorsionada.

Por último, en el espectro de la **muestra SE10M12** (Figura 4.86) se observan también dos dobletes paramagnéticos característicos del  $\text{Fe}^{3+}$  en coordinación octaédrica, uno que representa aproximadamente el 69 % de las especies de Fe, con valores de desplazamiento isomérico y de desdoblamiento cuadrupolar de 0.36 mm/s y 0.54 mm/s, respectivamente, similares a los de las muestras anteriores, y otro que tiene un valor muy alto del

desdoblamiento cuadrupolar (1.11 mm/s), que corresponde al  $\text{Fe}^{3+}$  en coordinación octaédrica distorsionada, y que representa el 22 %. Además, presenta un doblete típico del  $\text{Fe}^{2+}$ , que representa aproximadamente el 6 % del Fe de la muestra. Por último, se observa un sextete magnético cuyos parámetros permiten asociarlo con la presencia de hematites, que representaría aproximadamente el 3 % de las especies de Fe.

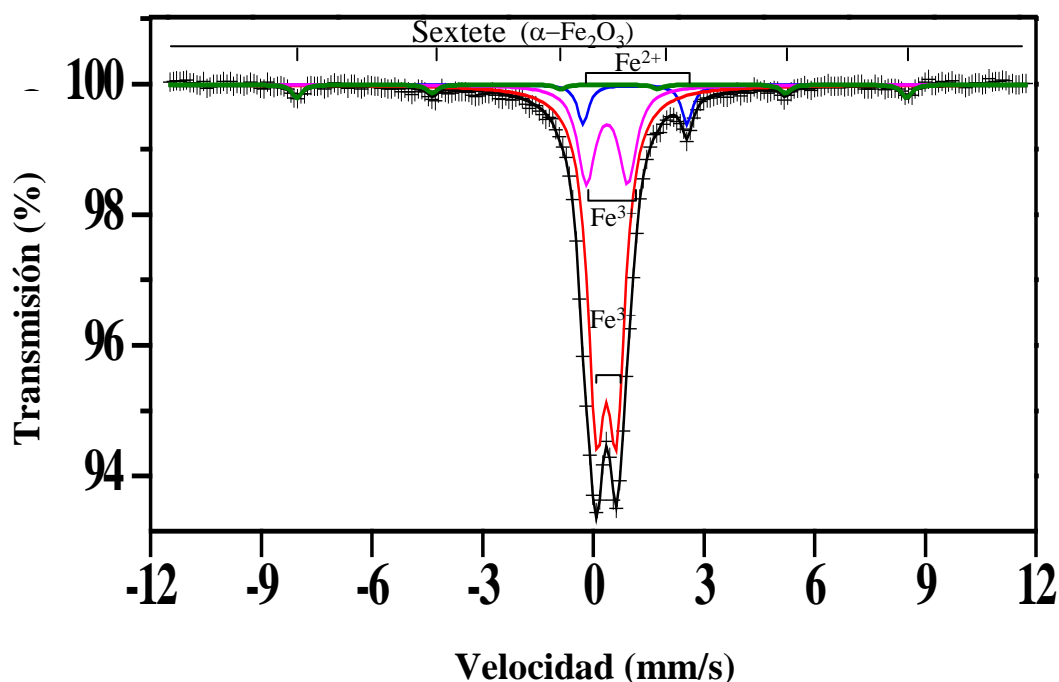


Figura 4.86. Espectro Mössbauer de la muestra SE10M12 obtenido a temperatura ambiente (300°K). Obsérvese la existencia de dos dobletes, uno en rojo y otro en azul, correspondientes al  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$  octaédricos, respectivamente. Además, se observa otro doblete (en rosa) correspondiente al  $\text{Fe}^{3+}$  cuyo desdoblamiento cuadrupolar es de 1.12 mm/s y que se ha interpretado como correspondiente al  $\text{Fe}^{3+}$  en coordinación octaédrica muy distorsionada. Además, se observa claramente (en verde) el sextete correspondiente a los óxidos de  $\text{Fe}^{3+}$  libres.

Al representar los parámetros Mössbauer obtenidos para las componentes paramagnéticas de  $\text{Fe}^{3+}$  en el diagrama propuesto por Coey (1980) (Figura 4.87), en el que se muestran los rangos de valores para las montmorillonitas y nontronitas, se observa que estos parámetros se sitúan en el campo asignado para las montmorillonitas. Esto corrobora todo lo que se ha explicado en los capítulos anteriores en los que se determinó la existencia de montmorillonitas ricas en Fe. No obstante, hay que decir que la saponita rica en Fe identificada en la muestra SE6M19, se situaría en el campo de la montmorillonita rica en Fe. Además, se observa que de los dos dobletes correspondientes al  $\text{Fe}^{3+}$  octaédrico que presentan las muestras SE6M19, SE8M6 y SE10M12, el de menor valor de desdoblamiento cuadrupolar

( $\Delta$ ) se sitúa en el campo del  $\text{Fe}^{3+}$  en posiciones octaédricas *cis* (M2), mientras que el otro se sitúa en el campo del  $\text{Fe}^{3+}$  en posiciones *trans* (M1) (Coey, 1980; Heller-Kallai y Rozenon, 1981; De-Grave *et al.*, 1985). Por lo que se refiere a las muestras MTO-14 y SE1M7, que solamente presentan un doblete, los parámetros se sitúan en el campo asignado al  $\text{Fe}^{3+}$  en posiciones octaédricas *cis*.

Estas dos posiciones octaédricas (*cis* y *trans*) son las vacantes que pueden ocupar el  $\text{Fe}^{3+}$  en la estructura de las esmectitas, las cuales están definidas por la posición de los grupos  $\text{OH}^-$  en los octaedros. Así, las posiciones *cis* son aquellas en las que los grupos  $\text{OH}^-$  ocupan dos vértices adyacentes en una misma arista del octaedro, mientras que las posiciones *trans* son aquellas en las que los grupos  $\text{OH}^-$  ocupan los vértices diagonalmente opuestos (Figura 4.88). Según Wolters *et al.* (2009), el contenido en Fe de las esmectitas dioctaédricas es el factor dominante que controla la estructura de la capa octaédrica. De manera que, a mayor contenido en Fe, el número de posiciones *trans* aumenta. Estos autores establecieron que esmectitas con un contenido de átomos de Fe  $> 0.6$  p.c.u. tienen predominio de posiciones *trans*; mientras que aquellas con un contenido  $< 0.6$  p.c.u. presentan un predominio de posiciones *cis*. En las muestras aquí estudiadas, a pesar de ser en general ricas en  $\text{Fe}^{3+}$ , este catión estaría predominantemente en posiciones *cis*, según la interpretación propuesta por Coey (1980).

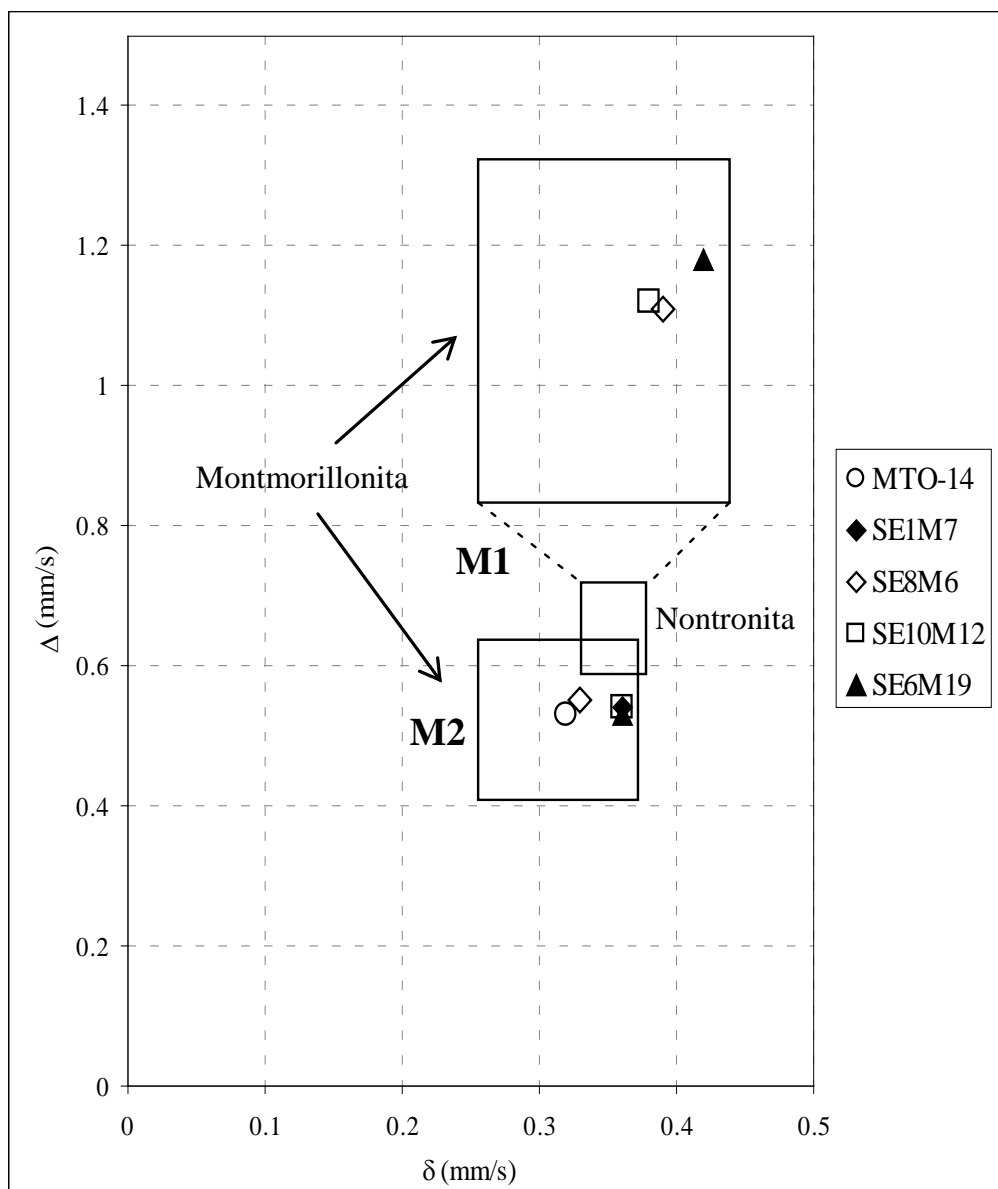


Figura 4.87. Representación en el diagrama propuesto por Coey (1980) del desplazamiento isomérico ( $\delta$ ) vs el desdoblamiento cuadrupolar ( $\Delta$ ) asociados al  $\text{Fe}^{3+}$  de las muestras estudiadas. M1 corresponde al campo del  $\text{Fe}^{3+}$  en posición octaédrica *trans*, mientras que M2 al campo del  $\text{Fe}^{3+}$  en posición octaédrica *cis*.

Por otro lado, Cardile y Johnston (1986), en un estudio por espectroscopia Mössbauer de montmorillonitas, sugieren que, de acuerdo con los resultados obtenidos mediante difracción de electrones, la asignación a posiciones octaédricas *cis* y *trans* de los dobletes del  $\text{Fe}^{3+}$  podría ser incorrecta. Este hecho ha sido corroborado por diferentes estudios (Dainjack y Drits, 1987; Dainjack *et al.*, 1992; Drits *et al.*, 1997), los cuales sugieren que el alto valor del desdoblamiento cuadrupolar en el doblete correspondiente al  $\text{Fe}^{3+}$  octaédrico es debido a una distorsión del octaedro ocupado por el  $\text{Fe}^{3+}$  y causado por diferentes microambientes estructurales y químicos del cristal. Según Rozalén, (2004) a medida que aumenta la sustitución del  $\text{Fe}^{3+}$  y Mg por Al en la capa octaédrica, la estructura se va distorsionando, por

la diferencia entre los radios iónicos de  $\text{Fe}^{3+}$  y Mg con respecto al del Al, mayor en los dos primeros. Este hecho sugiere que en las muestras estudiadas (SE6M19, SE8M6 y SE10M12) se ha producido una alta sustitución del  $\text{Fe}^{3+}$  por el Al en la capa octaédrica. Estos datos están de acuerdo con los obtenidos a partir de la caracterización mineralógica y cristalquímica de las muestras.

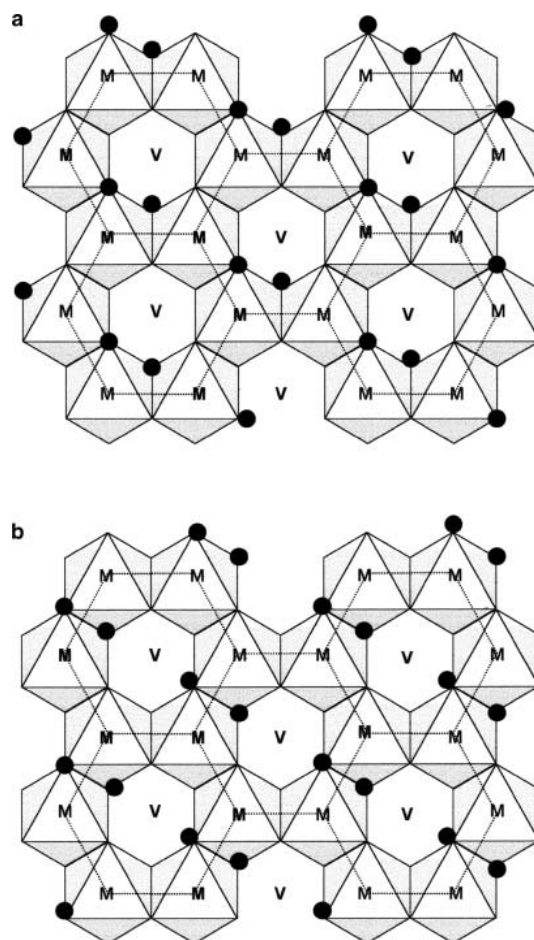


Figura 4.88. Representación de las posiciones octaédricas en la estructura de los filosilicatos 2:1: **a)** posiciones *cis*; y **b)** posiciones *trans*. Los círculos negros representan los grupos OH, M es el sitio ocupado por el catión y V es la posición vacante (Sainz-Díaz *et al.*, 2001).

Por último, hay que señalar que en ninguna de las muestras estudiadas se observa la presencia del doblete correspondiente al  $\text{Fe}^{3+}$  en coordinación tetraédrica.

#### 4. 5. 3. Resumen y conclusiones preliminares

- Todas las muestras analizadas presentan dobletes característicos de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  en coordinación octaédrica, aunque en distintas proporciones según la muestra.

- Las muestras cercanas al domo presentan un contenido mayor en  $\text{Fe}^{2+}$  que las alejadas, siendo especialmente abundante en la muestra SE6M19, ya que el  $\text{Fe}^{2+}$  representa aproximadamente 1/3 de todas las especies de Fe presentes en la misma.
- El mayor contenido de  $\text{Fe}^{2+}$  en las muestras cercanas sugiere que los fluidos hidrotermales aportaron el  $\text{Fe}^{2+}$  necesario para la transformación de las montmorillonitas-Al en esmectitas intermedias entre beidellitas y saponitas ricas en Fe, y en saponitas ricas en Fe.
- La muestra lejana al domo MTO14 presenta un solo doblete correspondiente al  $\text{Fe}^{3+}$  octaédrico; mientras que las muestras cercanas, excepto la SE1M7, se caracterizan por presentar dos dobletes correspondientes al  $\text{Fe}^{3+}$  en coordinación octaédrica con diferentes valores de  $\Delta$ . Uno de estos dobletes se asigna al  $\text{Fe}^{3+}$  en coordinación octaédrica altamente distorsionada, que podría atribuirse a una alta sustitución del Al por  $\text{Fe}^{3+}$  en la capa octaédrica.
- Ninguna de las muestras estudiadas presenta  $\text{Fe}^{3+}$  en coordinación tetraédrica.
- Solamente en dos muestras cercanas al domo (SE6M19 y SE10M12) se observa el sextete magnético correspondiente a contenidos menores de óxidos de  $\text{Fe}^{3+}$ , concretamente hematites.
- Por último, los datos obtenidos por espectroscopia Mössbauer corroboran que el Fe analizado por otras técnicas se encuentra fundamentalmente en la estructura de las esmectitas.



## **5. CONCLUSIONES GENERALES Y ANALOGÍAS** **CON EL AGP**





## 5. CONCLUSIONES GENERALES Y ANALOGÍAS CON EL COMPORTAMIENTO A LARGO PLAZO DE LA BARRERA DE INGENIERÍA DE UN AGP

En este último capítulo se han resumido y agrupado las conclusiones provisionales de cada capítulo, considerándolas como conclusiones generales y definitivas de este trabajo. Además, de acuerdo con ellas, se han establecido las analogías existentes entre los procesos definidos en el sistema natural estudiado y los procesos que pueden tener lugar, a largo plazo, en el sistema artificial formado por la barrera arcillosa de ingeniería y el contenedor de los RRAA en un AGP.

### 5.1. CONCLUSIONES GENERALES

A partir de la caracterización mineralógica, geoquímica elemental e isotópica, y cristalquímica de las muestras de las zonas próximas y alejadas del domo de Morrón de Mateo, y de acuerdo con los objetivos planteados en este trabajo, se obtienen las siguientes conclusiones:

1. La composición química de las esmectitas de las muestras procedentes de sondeos alejados del domo pone de manifiesto la influencia de la naturaleza de sus respectivas rocas madre. Así, las esmectitas de las Tobas Blancas tienen una composición química bastante homogénea y corresponden a montmorillonitas-Al; mientras que las de la formación *Mass Flow* presentan una composición química más heterogénea y, en general, con un contenido mayor en Fe y Mg, por lo que las esmectitas de esta formación se corresponden con beidellitas ricas en Fe, esmectitas intermedias entre beidellitas y saponitas ricas en Fe y corrensitita.
2. Los datos mineralógicos, texturales, geoquímicos y cristalquímicos de las muestras de la formación Tobas Blancas y de las Biocalcarenitas ponen de manifiesto importantes diferencias entre las muestras cercanas y alejadas del domo. Estas diferencias se pueden resumir de la siguiente manera:
  - a. En las muestras de las Tobas Blanca alejadas del domo, los filosilicatos son mayoritariamente esmectitas dioctaédricas del tipo montmorillonita-Al, muy

similares a las de otros yacimientos de bentonita de la región de Cabo de Gata. Sin embargo, en las muestras cercanas, los filosilicatos son fundamentalmente una mezcla de montmorillonita-Al; montmorillonitas y beidellitas ricas en Fe; y esmectitas intermedias entre beidellitas y saponitas ricas en Fe. Además, ocasionalmente se ha detectado saponita rica en Fe. En general, presentan un contenido mayor en Fe y Mg y una composición química más heterogénea que las esmectitas de las muestras lejanas al domo.

- b. Las relaciones texturales entre las esmectitas de las muestras cercanas al domo sugieren que tanto la saponita rica en Fe, como la esmectita de composición intermedia entre beidellita y saponita, proceden generalmente de la alteración de las montmorillonita-Al, a través de esmectitas cada vez más ricas en Fe y Mg, y pasando por un estadio intermedio representado por montmorillonita y beidellita ricas en Fe. La representación de las esmectitas en un diagrama  $Mg^{VI}$  vs  $(Al+Fe^{3+})^{VI}$  confirma el proceso de esta transformación, ya que se observa una continuidad entre la composición química de las esmectitas dioctaédricas y las de composición intermedia, las cuales tienden hacia términos trioctaédricos.
- c. Los gráficos sobre los que se han representado las fórmulas estructurales reflejan una variación química continua desde las esmectitas de las muestras lejanas a las esmectitas cercanas al domo, más ricas en Fe y Mg. Ambas esmectitas se superponen parcialmente. Las esmectitas lejanas tienen un predominio de carga octaédrica, mientras que las cercanas presentan una carga entre octaédrica y tetraédrica, además de una mayor carga interlaminar.
- d. El análisis mediante MET+EDX y por espectroscopia IRTF de las esmectitas de las muestras de los sondeos cercanos al domo, pone de manifiesto que las esmectitas de las muestras de los dos sondeos más cercanos (SE8 y SE10) son las más ricas en Fe y Mg, mostrando así una gradación en el contenido en estos elementos en relación con la distancia de los sondeos respecto al domo.
- e. Así mismo, los datos de espectroscopía Mössbauer ponen de manifiesto, por un lado, que las esmectitas cercanas al domo tienen un mayor contenido en  $Fe^{2+}$  que las esmectitas alejadas del domo y, por otro, que presentan  $Fe^{3+}$  en coordinación

octaédrica altamente distorsionada, que podría atribuirse a una alta sustitución del  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Fe}^{3+}$  en la capa octaédrica.

- f. En relación a las biocalcarenitas, las muestras alejadas al domo contienen calcita bioclástica y calcita diagenéticamente recrystalizada. Sin embargo, las muestras cercanas al domo están constituidas por calcita recrystalizada con mayor o menor contenido en Mg, Mn y Fe, y cantidades menores de dolomita rica en Fe. Este hecho está reflejado por el valor de la relación  $\text{MgCO}_3 + \text{MnCO}_3 + \text{FeCO}_3 / \text{CaCO}_3$ , el cual es mayor y más variable en las muestras cercanas que en las alejadas al domo.
  - g. Los valores de las relaciones isotópicas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de los carbonatos de las biocalcarenitas indican que estos minerales estuvieron sometidos a procesos de interacción con aguas marinas recalentadas en toda la cuenca sedimentaria. Además, los isótopos estables ( $\delta^{18}\text{O}$ ) de la dolomita neoformada en las muestras cercanas al domo, indican que éste mineral se formó en un rango de temperatura comprendido entre 40 y 90°C. Estos valores están de acuerdo con los obtenidos mediante inclusiones fluidas (Grandía *et al.*, 2002). Todos estos datos sugieren que en la cuenca se produjo una actividad geotérmica intensa, relacionada probablemente con la actividad magmática existente en la zona, cuyo máximo exponente fue la intrusión del domo de Morrón de Mateo. Por ello, se sugiere que dicha actividad geotérmica fue más acentuada en las proximidades de dicho domo volcánico.
3. Todas estas conclusiones indican que en el área de Morrón de Mateo se produjo un proceso incipiente de alteración propilítica, posterior al proceso de bentonitización, por la acción de fluidos hidrotermales ricos en Fe, Mg y Mn, relacionados con la actividad magmática subyacente en la cuenca de Los Escullos, cuya mayor manifestación fue la intrusión del domo volcánico de Morrón de Mateo. Este proceso daría lugar a la alteración de los materiales bioclásticos y piroclásticos, modificando la composición química y mineralógica de los carbonatos y de las esmectitas. Estas modificaciones serían más intensas en las cercanías del domo volcánico. Los resultados de esta alteración fueron: i) la transformación de las montmorillonitas-Al de las Tobas Blancas próximas al domo en montmorillonita y beidellitas ricas en Fe; ii) la

calcita del nivel de Biocalcarenitas en grandes placas de calcita más o menos rica en Mn y Fe, y dolomita rica en Fe; iii) la beidellita rica en Fe de la formación *Mass Flow* en saponita rica en Fe y en corrensita, en el sondeo más cercano al domo; y iv) la beidellita rica en Fe de las Tobas Blancas en esmectitas intermedias entre beidellitas y saponitas, en saponitas ricas en Fe y en corrensita, en menor proporción, en aquellas zonas donde el proceso hidrotermal fue más intenso.

4. En consecuencia, los datos obtenidos parecen indicar que el sistema natural de Morrón de Mateo podría ser un buen análogo natural del efecto térmico y químico que ejercerían los RRAA y su cápsula de acero al carbono, en el caso de su degradación, sobre la barrera arcillosa de ingeniería de un AGP después de su clausura, conclusión que se desarrollará en el apartado siguiente.

## **5. 2. ANALOGÍAS CON EL COMPORTAMIENTO A LARGO PLAZO DE LA BARRERA ARCILLOSA DE INGENIERÍA DE UN AGP**

De acuerdo con el modelo conceptual propuesto por ENRESA (1997) para un almacenamiento geológico profundo de RRAA se pueden establecer las siguientes analogías y procesos análogos entre el sistema natural de Morrón de Mateo y el comportamiento previsible de la barrera arcillosa de ingeniería de un AGP:

1. La bentonita candidata para construir la barrera de ingeniería y que se ha utilizado en el proyecto experimental FEBEX, enfocado al estudio del comportamiento de dicha barrera (ENRESA, 2000), está constituida por esmectitas alumínicas, similares a las estudiadas en las zonas más alejadas del domo de Morrón de Mateo, ambas de la región volcánica de Cabo de Gata. Además, de acuerdo con las edades relativas obtenidas para los niveles de biocalcarenitas de la zona (11.6 Ma, Tortoniense Inferior) y las obtenidas para la intrusión del domo (10.8 y 11.3 Ma), se puede decir que éste intruyó entre  $3 \cdot 10^5$  y  $8 \cdot 10^5$  años después de la sedimentación de la serie vulcano-sedimentaria y de la incipiente alteración de los materiales piroclásticos.
2. El pico térmico en el contacto entre el contenedor y la barrera de ingeniería, inducido por el decaimiento radiactivo del combustible nuclear gastado, se estima que sería

aproximadamente de unos 100°C, (ENRESA, 1997; Astudillo, 2001), temperatura que es también similar a la calculada en los materiales localizados en las cercanías del domo volcánico del sistema natural estudiado, la cual varía entre 70 y 90°C, según Delgado (1993), y entre 55 y 66°C, según este trabajo.

3. Los principales procesos físicos y fisicoquímicos esperados en el AGP como resultado del efecto térmico sobre la barrera de arcilla serían: a) la formación de grietas y fracturas de desecación y la consecuente contracción de la bentonita en la proximidad del contenedor; b) el vapor de agua generado se movería hacia las zonas más frías donde se condensaría y se movería nuevamente hacia zonas más calientes, creándose así un flujo convectivo de soluciones acuosas; y c) la precipitación de los iones disueltos cerca del contenedor al evaporarse el agua, produciéndose un aumento de la salinidad. En el sistema natural estudiado se podría haber generado una secuencia similar de procesos, ya que la intrusión volcánica tuvo lugar después de la sedimentación del material tobáceo y de las biocalcarenitas, y probablemente después de que comenzara la alteración durante la diagénesis temprana. Al igual que en el sistema AGP, también prevaleció un ambiente con alta salinidad ya que todos estos eventos geológicos se produjeron en un ambiente marino.
4. Después del sellado del AGP, se espera también que el contenedor de acero esté expuesto a dos fases consecutivas de corrosión. La primera, que ocurriría inmediatamente después de la clausura del almacenamiento, tendría lugar bajo condiciones aeróbicas, como resultado de la oxidación inducida por el aire ocluido en la barrera arcillosa y cuyos efectos serían poco importantes y restringidos en el espacio. Por el contrario, durante la segunda fase, que empezaría cuando la barrera estuviese totalmente saturada en agua, proceso que ocurriría transcurridos  $10^3$ - $10^4$  años, se produciría la oxidación del contenedor de acero, originándose magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), oxihidróxidos de Fe del tipo goethita ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$  o  $\text{FeO}(\text{O}_4)_n$ ) y siderita ( $\text{FeCO}_3$ ), dependiendo de las condiciones fisicoquímicas del sistema, y la producción de  $\text{H}_2$ . En cualquier caso, la coexistencia de Fe (II) y Fe (III) indicaría que en el repositorio podrían prevalecer condiciones redox intermedias. Por lo que se refiere al sistema natural de Morrón de Mateo, todas las condiciones fisicoquímicas anteriormente mencionadas probablemente coincidieron como resultado de la intrusión del domo volcánico, el cual originaría una elevación de la temperatura en el

medio más próximo, aportaría fluidos hidrotermales con altos contenidos en Fe(II) y Fe(III), indicativas de condiciones redox intermedias, y todo ello en un medio totalmente hidratado. Estas soluciones hidrotermales ricas en Fe (II)/Fe(III) interaccionarían tanto con las tobas previamente bentonitizadas como con los niveles de biocalcarenitas, originando una serie de procesos mineralogenéticos análogos a los que pueden producirse en un AGP después de su clausura y que se describirán más adelante.

5. En un AGP se espera que los procesos de interacción entre los fluidos calientes ricos en Fe(II)/Fe(III) y la bentonita de la barrera de ingeniería producirían la transformación de la esmectita alumínica en otra esmectita dioctaédrica rica en Fe o en filosilicatos del grupo de las serpentinas, como bertierina, cronstedita y odinita, como se ha demostrado en los experimentos de laboratorio ya explicados. Bajo unas condiciones más agresivas y/o prolongadas de interacción entre dichos fluidos y la bentonita, podría esperarse la neofomación de saponitas ricas en Fe (II) o nontronita, en función de las actividades de Mg y de la relación Fe(II)/Fe(III) en el medio, respectivamente; e incluso cabría esperar la neoformación de un interestratificado clorita/esmectita del tipo corrensita. En condiciones extremas podrían formarse cloritas ricas en Fe. En este hipotético caso se producirían variaciones significativas en las propiedades fisicoquímicas y fisicomecánicas de la barrera arcillosa de ingeniería del AGP. Por ello, la transformación de las esmectitas alumínicas en otros filosilicatos es el proceso más importante entre los esperados en la barrera de ingeniería de un AGP después de su clausura.
6. En el sistema natural de Morrón de Mateo han tenido lugar procesos geoquímicos y mineralogenéticos análogos a los descritos anteriormente y debidos a causas también análogas. Así, de acuerdo con el estudio realizado, se puede establecer el modelo conceptual de los procesos de transformación que afectaron a las esmectitas del sitio, como resultado de la interacción entre las esmectitas alumínicas, la temperatura y el medio químico generado por la intrusión del domo. Estos procesos, que se resumen a continuación, parecen corroborarse por aquellos que han sido observados en los niveles de biocalcarenitas suprayacentes.

- a. El primer proceso mineralogenético registrado en los materiales de la formación Tobas Blancas del yacimiento de Morrón de Mateo sería la transformación, mediante la hidratación y el intercambio de cationes, del vidrio volcánico y, en menor proporción, las plagioclasas, en esmectitas-Al. Esta transformación tuvo lugar “in situ” como resultado de la interacción entre los materiales piroclásticos y el agua del mar, y sería facilitado por la alta porosidad de dichos materiales piroclásticos. Durante este proceso se liberaría  $\text{SiO}_2$ , la cual precipitaría como cristobalita. Además, se liberaría Al y elementos alcalinos, como el Na y  $\pm\text{K}$ , proceso que produciría un aumento de la alcalinidad y salinidad de los fluidos intersticiales, en el caso de que el sistema fuese lo suficientemente cerrado. Consecuentemente, se elevaría también la relación  $(\text{Na}^+ \pm \text{K}^+)/\text{H}^+$  de dichos fluidos para dar lugar a un ambiente físicoquímico favorable para la formación de las zeolitas (Benito *et al.*, 1998) y el feldespato-K. De esta manera se explicaría la cristalización de la esmectita aluminica, cristobalita I, clinoptilolita-heulandita, mordenita cristobalita II y feldespato-K, probablemente en este orden de formación. En el caso de la formación *Mass Flow*, el vidrio volcánico de composición más básica se transformaría en esmectitas ricas en Fe y Mg. Todos estos procesos de alteración tuvieron lugar bajo el agua del mar (Delgado, 1993; Delgado y Reyes, 1993) y se han observado en muestras situadas lejos y cerca del domo volcánico.
- b. Después de este primer proceso de alteración, se produciría la intrusión del domo volcánico de Morrón de Mateo afectando a la serie vulcano-sedimentaria previamente alterada, particularmente las formaciones piroclásticas. Dicha intrusión aportó fluidos hidrotermales ricos en Fe, Mg y Mn que, al interactuar con los materiales piroclásticos, darían lugar a un proceso incipiente de alteración propilítica que afectaría de forma más intensa a las zonas más próximas al domo, produciéndose cambios mineralógicos, texturales y químicos en dichos materiales. Así, las montmorillonitas-Al de la formación Tobas Blancas próximas al domo se transformarían en montmorillonitas y beidellitas ricas en Fe y Mg. Las beidellitas se transformarían, a su vez, en esmectitas de composición intermedia entre las beidellitas y saponitas ricas en Fe en aquellas zonas de la formación donde los



procesos de interacción agua/roca fuesen más intensos por la mayor permeabilidad de los materiales. Finalmente, estas esmectitas de composición intermedia se transformarían en saponitas ricas en Fe y, en menor proporción, en corrensitita; las primeras, fundamentalmente, en las bentonitas de tonos más grisáceos, debido a que las condiciones reductoras han prevalecido hasta la actualidad. Durante dichos procesos de transformación se produciría una disminución progresiva del contenido en Si y Al de las esmectitas-Al, un aumento de su contenido en Fe y Mg, manteniéndose aproximadamente constante el valor de la relación  $Fe_{total}/Fe_{total}+Mg$ . Esta transformación fue acompañada, además, por un cambio textural que se refleja en el aumento del tamaño de las láminas de la esmectita. La sílice liberada durante este proceso precipitaría como cristobalita. No se descarta la posibilidad de que durante este proceso se formara también una segunda generación de feldespato-K y zeolitas, aunque no se hayan encontrado claras evidencias texturales para confirmar esta segunda fase de neoformación mineral.

- c. Esta asociación mineralógica observada en las Tobas Blancas cercanas al domo, integrada por feldespato-K neoformado, zeolitas y cristobalita, junto con la presencia de saponita rica en Fe, es similar a la obtenida en los experimentos de laboratorio realizados con montmorillonitas-Al, Fe metálico y a alta temperatura (300°C), si se exceptúa la formación de clorita en estos experimentos.
- d. Las beidellitas ricas en Fe y Mg de la formación *Mass Flow* se transformarían en esmectitas intermedias entre beidellitas y saponitas, en saponita rica en Fe y ésta, a su vez, en corrensitita. Este último mineral se formaría en las zonas más cercanas al domo y, por lo tanto, más expuestas a las soluciones. Este interestratificado sería el paso intermedio de la transformación de saponita a clorita al aumentar la temperatura.
- e. Estos procesos afectaron también a los niveles de Biocalcarenititas próximos al domo, de tal manera que la calcita originaria recrystalizó formando grandes placas y se transformó metasomáticamente en calcita rica en Mn, Mg y Fe, y dolomita rica en Fe. Además, la presencia de pirita neoformada en estos

niveles calcáreos metasomatizados, junto con la presencia de Fe(II) en las esmectitas neoformadas del tipo saponita ricas en Fe en la formación de Tobas Blancas, sugieren que el medio estuvo bajo condiciones redox de carácter intermedio.

- f. Como consecuencia, se sugiere que el domo volcánico de Morrón de Mateo fue probablemente el agente térmico y la fuente del Fe, Mg y Mn necesarios para la transformación de las esmectitas-Al en esmectitas ricas en Fe del tipo saponita, así como para la recristalización y metasomatización de la calcita de los niveles de biocalcarenitas.
- g. El hecho de que no se haya podido establecer claramente un gradiente geotérmico desde las zonas cercanas a las alejadas al domo volcánico podría explicarse si se tiene en cuenta el pequeño tamaño, y el carácter somero y semicerrado de la cuenca de Los Escullos, donde se produjeron todos los procesos descritos. Además, habría que tener en cuenta la intensa actividad geotérmica y volcánica que afectó al sitio, de la que la intrusión del domo de Morrón de Mateo fue el máximo exponente, pero no el único.
- h. La variable que no ha podido ser controlada en el sistema natural estudiado ha sido el tiempo que duró el proceso de transformación, el cual estaría fundamentalmente controlado por el tiempo de enfriamiento del domo volcánico de Morrón de Mateo y, en general, de la cuenca estudiada. No obstante, dado el carácter volcánico-subvolcánico de la intrusión, se puede admitir que este tiempo fue relativamente corto, sin más precisiones. En este sentido, parece que el tiempo no fue demasiado largo ya que no se han dado las condiciones extremas para que las esmectitas alumínicas se llegaran a transformar en cloritas ricas en Fe. Por ello, en estas circunstancias, las características fisicoquímicas y fisicomecánicas de las esmectitas de la barrera de ingeniería no se verían sustancialmente afectadas.

7. Los procesos naturales observados en el yacimiento de Morrón de Mateo pueden ser complementarios a los que se han descrito en los experimentos de laboratorio realizados sobre la interacción entre esmectitas-Al y Fe. De esta manera, se llegaría a obtener un

mayor y mejor conocimiento de las condiciones químicas, fisicoquímicas y termodinámicas de estos procesos, lo que permitiría establecer un modelo numérico para predecir la evolución del comportamiento, a largo plazo, de la barrera de ingeniería de un AGP de RRAA, después de su clausura.

8. Por último, si se comparan los procesos esperados en la barrera arcillosa de ingeniería de un AGP de RRAA, con los procesos observados en los experimentos de laboratorio y con los observados en el sistema natural estudiado, se puede concluir que el sistema formado por el domo volcánico de Morrón de Mateo y las rocas piroclásticas bentonitizadas encajantes constituye un buen ejemplo de análogo natural de lo que puede ocurrir en un AGP después de su clausura, por el efecto combinado de la temperatura, el medio geoquímico originado por la degradación del contenedor de los RRAA y la hidratación de la barrera arcillosa de ingeniería.

9. Como conclusión general, se puede decir que las bentonitas del yacimiento de Morrón de Mateo fueron afectadas por un proceso hidrotermal con soluciones ricas en Fe, Mn y Mg que transformaron las esmectitas-Al en esmectitas ricas en Fe, e incluso, en corrensita. Estos procesos pueden ser similares a los que podrían tener lugar en la barrera de ingeniería de un AGP de RRAA después de su clausura, al interaccionar las esmectitas-Al con fluidos calientes ricos en Fe. Dichos procesos transformarían las esmectitas-Al en saponita rica en Fe y en corrensita y, si el proceso fuese muy continuado e intenso, en clorita; transformación que haría perder las propiedades fisicoquímicas y fisicomecánicas de la barrera de bentonita. En consecuencia, el sistema natural estudiado puede considerarse como un buen análogo natural del comportamiento térmico y químico de la barrera arcillosa de ingeniería de un AGP de RRAA, después de su clausura.

## **6. REFERENCIAS**



- Al-Aasam, I.S., Taylor, B.E., South, B., 1990. Stable isotope analysis of multiple carbonate samples using selective acid extraction. *Chemical Geology* 80, 119-125.
- Alt, J.C., Honnorez, J., Laverne, C., Emmermann, R., 1986. Hydrothermal alteration of a 1 km section through the upper oceanic crust, DSDP Hole 504B: Mineralogy, chemistry, and evolution of seawater-basalt interactions. *Journal of Geophysical Research*, 91, 10309-10335.
- April, R. H., Keller, D. M., 1992. Saponite and vermiculite in amygdals of the Granby basaltic tuff, Connecticut valley. *Clays and Clay Minerals*, 40, Nº 1, 22-31.
- Arcos, D., Bruno, J., Linares, J., Martínez-Díaz, J., Caballero, E., Jiménez, C., Fernández, A.M., Pelayo, M., Villar, M.V., Rivas, P., Pérez del Villar, L., 2001. Bentonitas como análogo natural del campo próximo: proyecto BARRA-I. ENRESA Publicación Técnica 08/2001, vol. II, 223-243.
- Arcos, D., Bruno, J., Pérez del Villar, L., Fernández, A. M., Pelayo, M., Cózar, J. S., Delgado, A., Reyes, E., Raya, J., Fernández-Soler J. M., Cardellach, E., Grandía, F., Tsige, M., Hernán, P., Lucini, M., 2004. Análogos naturales del comportamiento a largo plazo de la bentonita de la barrera de ingeniería (Proyecto BARRA II). Publicación Técnica ENRESA, 06/2004, 276-292.
- Arribas, A. Jr., Cunningham, C.G., Rytuba, J. J., Rye, R. O., Podwysoki, M.H., Mckee, E.H., Tosdal, R. M., 1995. Geology, Geochronology, Fluid Inclusions, and Isotope Geochemistry of the Rodalquilar Gold Alunite Deposit, Spain. *Economic Geology*, 90, 795-822.
- Astudillo, J., 2001. El almacenamiento geológico profundo de los residuos radiactivos de alta actividad. Principios Básicos. ENRESA, Madrid.
- Augustín, V., 1973. Estudio geoquímico de las alteraciones de rocas volcánicas en el sector del Pozo de los Frailes. Cabo de Gata (Almería). Tesis Licenciatura Pp.260.
- Bancroft, G.M., 1973. Mössbauer Spectroscopy: An Introduction for Inorganic Chemists and Geochemists. McGraw Hill, Maidenhead, Berkshire, England.
- Barahona, E., 1974. Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada: Evaluación de algunos ensayos de materias primas. Tesis Doctoral. Universidad de Granada. Pp. 398.
- Bawden, D., 1986. Information systems and the stimulation of creativity. *Journal of Information Science*, vol. 12 (5), 203-216.
- Beaufort, D., Meunier, A., 1994. Saponite, corrensite and chlorite/saponite mixed-layered minerals and saponite in the Sancerre-Couy deep drill hole (France). *Clay Mineralogy*, 29, 47-61.
- Beaufort, D., Baronnet, A., Lanson, B., Meunier, A., 1997. Corrensite: A single phase or a interstratified phyllosilicate in the saponite-to-chlorite conversion series? A case study of Sancerre-Couy deep drill hole (France). *American Mineralogist*, 82, 109-124.
- Bellon, H., Bordet, P., Montenat, C., 1983. Chronologie du magnetismo néogene des Cordillères Bétiques (Espagne meridionale). *Bulletin Société Geologique France* 25, 205-217.
- Benito, R., Garcia-Guinea, J., Valle-Fuentes, F.J., Recio, P., 1998. Mineralogy, geochemistry and uses of mordenite-bentonite ash-tuff beds of Los Escullos, Almería, Spain. *Journal of Geochemical Exploration*, 62. 229-240.

- Benito, R., López-Ruiz, J., Cebriá, J.M., Hertogen, J., Doblas, M., Oyarzum, R., Demaiffe, D., 1999. Sr and O isotope constraints on source and crustal contamination in the high-K calc-alkaline and shoshonitic neogene volcanic rocks of SE Spain. *Lithos* 46, 773–802.
- Beran, A., 2002. Infrared spectroscopy of Micas. Pp. 351-369. En: *Micas, crystal chemistry and metamorphic petrology* (A. Mottana, F.P. Sassi, J.B. Thompson, S. Guggenheim, editors). Mineralogical Society of America, Washington D.C.
- Bergaya, F., Brigatti, M.F., Fripiat, J.J., 1985. Contribution of infrared spectroscopy to the study of corrensite. *Clays and Clay Minerals* 33, 5, 458-462.
- Bettison-Varga, L., Mackinnon, I.D.R., 1997. The role of randomly mixed-layered chlorite/smectite in the transformation of smectite to chlorite. *Clays and Clay Minerals*, 45, 506-516.
- Betzler, C., Brachert, T.C., Braga, J.-C., Martín, J.M., 1997. Near shore, temperate, carbonate depositional systems (Lower Tortonian, Agua Amarga Basin, southern Spain): implications for carbonate sequence stratigraphy. *Sedimentary Geology* 113, 27-53.
- Bigeleisen, J., Perlman, M.L., Prosser, H.C., 1952. Conversion of hydrogenic materials to hydrogen for stable isotopic analysis. *Analytical Chemistry*, 24, 1356-1357.
- Bishop J.L., Murad E., Madejová J., Komadel P., Wagner U., Scheinost A., 1999. Visible, Mössbauer and infrared spectroscopy of dioctahedral smectites: Structural analyses of the Fe-bearing smectites Sampor, SWy-1 and SWa-1. 11<sup>th</sup> International Clay Conference, June 1997, Ottawa, 413-419.
- Bishop J.L., Madejová J., Komadel P., Froeschl H., 2002. The influence of structural Fe, Al and Mg on the infrared OH bands in spectra of dioctahedral smectites. *Clay Minerals*, 37, 607- 616.
- Bishop, J.L., Lane, M.D. Dyar, M.D., Brown, A.J, 2008. Reflectance and emission spectroscopy study of four groups of phyllosilicates: smectites, kaolinite-serpentines, chlorites and micas. *Clay Minerals* 43, 35–54
- Blomqvist, R., Ruskeeniemi, T., Kaija, J., Ahonen, L., Paananen, M., Smellie, J., Grundfelt, B., Pedersen K., Bruno, J., Pérez del Villar, L., Cera, E., Rasilainen, K., Pitkänen, P., Suksi, J., Casanova, J., Read, D., Frape, S., 2000. The Palmottu natural analogue project. Phase II: Transport of radionuclides in a natural flow system at Palmottu. E.C. *Nuclear Science and Technology*, Report EUR 19611 EN, 174 pp. ISBN: 92-828-0614-6.
- Boisson, J.Y., Parneix, J.C., Bouchet, A., 2002. Mineralogical characterization of samples from Cala de Tomate (Spain). Final Report Draft (ref. DprE/SERGD/02-30). BARRA II PROJECT (ENRESA, España). IRSN-ERM Participation, 110 pp.
- Boles, J.R., 1972. Composition, optical properties, cell dimensions and thermal stability of some heulandite group zeolites. *American Mineralogist*, 57, 1463-1493.
- Bordet, P., 1985. Le volcanisme miocène des Sierras de Gata et de Carboneras (Espagne du Sud-Est). Documents et Travaux IGAL, 8, Paris, 70 pp.
- Bouchet, A., Boisson, J.Y., Kemp, S.J., Parnaix, J.C., Pellegrini, R., Rochelle, C., 2001. Mineralogical and chemical effects of volcanic intrusion on three clay formations. Libro de resúmenes 8th EC-Natural Analogue Working Group Meeting, Strasbourg, France, March 23-25, 1999.
- Brigatti, M.F., 1983. Relationship between composition and structure in Fe-rich smectites. *Clay Minerals*, 18, 177-186.

- Brigatti, M. F., Poppi, L., 1984. Crystal chemistry of corrensite: A review. *Clays and Clay Minerals*, 32, 391-399.
- Bril, H., Papanagiotou, P., Patrier, P., Lenain, J. F., Beaufort, D., 1996. Fluid-rock interaction in the geothermal field of Chipilapa (El Salvador): contribution of fluid-inclusion data. *European Journal of Mineralogy*, 8, 515-531.
- Brusewitz, A. M., 1988. Asymmetric zonation of a thick Ordovician K-bentonite bed at Kinnekulle, Sweden. *Clays and Clay Minerals*, 36, 349-353.
- Caballero, E., 1985. Quimismo del proceso de bentonitización en la región volcánica de Cabo de Gata (Almería). Tesis Doctoral Universidad de Granada, 328 pp.
- Caballero, E., Reyes, Linares, J., Huertas, F., 1985a. Hydrothermal solutions related to bentonite genesis, Cabo de Gata region, Almería, SE Spain. *Mineralogica et Petrographica Acta* 29-A, 187-196.
- Caballero, E., Reyes, E., Yusta, A., Huertas, F., Linares, J., 1985b. Las bentonitas de la zona sur de Cabo de Gata, Almería. Geoquímica y mineralogía. *Acta Geológica Hispánica*, 20, 267-287.
- Cardile, C. M., Johnston, J.H., 1986. A  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectroscopic study of montmorillonites: A new interpretation. *Clays and Clay Minerals*, 34, 307-313.
- Chang, H.K., Mackenzie, F.T., Schoonmaker, J., 1986. Comparisons between the diagenesis of dioctahedral and trioctahedral smectite Brazilian offshore basins. *Clays and Clay Minerals*, 34, 407-423.
- Chapman, N.A., McKinley, I.G., Smellie, J.A.T., 1984. The Potential of Natural Analogues in Assessing Systems for Deep Disposal of High-Level Radioactive Waste; Nagra Technical Report NTB 85-41.
- Chapman, N.A., McKinley, I.G., Shea, M.E., Smellie, J., 1991. The Poços de Caldas project. Summary and implications for radioactive waste management. Technical Report SKB TR 90-24, SKB, Stockholm, Sweden.
- Christidis, G. E., Dunham, A.C., 1993. Compositional variations in smectites Part I. Alteration of intermediate volcanic rocks. A case study from Milos Island, Greece. *Clay Minerals*, 28, 255-273.
- Christidis, G. E., Scott P.W., Marcopoulos T., 1995. Origin of the bentonite deposits of Eastern Milos, Aegean, Greece: Geological, Mineralogical and Geochemical evidence. *Clays and Clay Minerals*. 43, 63-77.
- Christidis G.E., 2001. Formation and growth of smectites in bentonites: a case study from Kimolos Island, Aegean, Greece. *Clays and Clay Minerals*, 49, 204-215
- Clayton, R.N., Mayeda, T.K., 1963. The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 27, 43-52.
- Coey, J.M.D., 1974. Amorphous solids: a review of the applications of the Mössbauer effect. *Journal de physique*, 35, colloque C6, 89-104.
- Coey, J. M. D., 1980. Clay minerals and their transformations studied with nuclear techniques: The contribution of Mössbauer spectroscopy. *Atomic Energy Review*, 18, 73-124.



- Côme, B., Chapman, N.A., (Eds.) 1986. Natural analogue working group, 1st meeting, Brussels, November 1985. CEC Nuclear Science and Technology Report, EUR 10315, CEC Luxembourg.
- Côme, B., Piantone, P., 2002. Development of natural analogues in toxic waste disposal: a look to the future. En : Proceedings of an 8th EC NAWG meeting, Strasbourg, France, 23-25 March, 1999. CEC EUR 19118 EN CEC Luxembourg, pp 3-6.
- Cook, P. J., Rigg, A., Bradshaw, J. 2000. Putting it back where it came from: Is geological disposal of carbon dioxide an option for Australia? *APPEA Jour.*, 40 (1), 654-666.
- Coplen. T.B., 1994. Reporting of stable hydrogen, carbon, and oxygen isotopic abundance. *Pure and Applied Chemistry*. 66, 273-276.
- Costafreda, J.L., 2008. Geología, caracterización y aplicaciones de las rocas zeolíticas del complejo volcánico de Cabo de Gata (Almería). Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Madrid. 515 pp.
- Cracium, C., 1984. Influence of the  $\text{Fe}^{3+}$  for  $\text{Al}^{3+}$  octahedral substitutions on the IR spectra of montmorillonite minerals: *Spectroscopy Letters* 17(10), 579-590.
- Craig, H., 1961. Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, 133, 1702-1703.
- Cramer, J.J., Smelie, J.A.T. (Eds.) 1994. Final Report of the AECL/SKB Cigar Lake analogue study. Technical Report SKB TR 94-04, Manitoba, Canada.
- Dainyak, L. G., Drits, V. A., 1987. Interpretation of Mössbauer spectra of nontronite, celadonite and glauconite. *Clays and Clay Minerals*, 35, 363-373.
- Dainyak, L. G., Drits, V. A., Heifits I.M., 1992. Computer simulation of cation distribution in dioctahedral 2:1 layer silicates using IR-data: Application to Mössbauer spectroscopy of a glauconite sample. *Clays and Clay Minerals* 40, 470-479.
- Decarreau, A., Grauby. O., Petit, S., 1992. The actual distribution of octahedral cations in 2:1 clay minerals: results from clay synthesis. *Applied Clay Science* 7, 147-167.
- De Grave, E., Vandenbruwaene, J., Elewaut, E., 1985. An  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer effect study on glauconites from different locations in Belgium and northern France. *Clay Minerals*, 20, 171-179.
- Delgado, A., 1993. Estudio isotópico de los procesos diagenéticos e hidrotermales relacionados con la génesis de bentonitas (Cabo de Gata, Almería). Tesis Doctoral. Universidad de Granada, 413 pp.
- Delgado, A., Reyes, E., 1993. Isotopic study of the diagenetic and hydrothermal origins of the bentonite deposits at Los Escullos (Almería, Spain). In: Fenoll Hach-Ali, P., Torres-Ruiz, J., Gervilla, F. (Eds.), *Current Research in Geology Applied to Ore Deposits*, 675-678.
- De Santiago Buey, C., Suarez Barrios, M., Garcia-Romero, E., Doval Montoya, M., 2000. Mg-rich smectite “precursor” phase in the Tagus Basin, Spain. *Clays and Clay Minerals*, 48, 366-373.
- Di Battistini, G., Toscani, L., Iaccarino, S., Villa, I.M., 1987. K/Ar ages and the geological setting of calcoalkaline volcanic rocks from Sierra de Gata, SE Spain. *Neues Jahrbuch für Mineralogie: Monatshefte*, 8, 369-383.
- Drits, V.A., Dainyak, L.G., Muller, F., Besson, G., Manceau, A., 1997. Isomorphous cation distribution in celadonites, glauconites and Fe-illites determined by infrared, Mössbauer and EXAFS spectroscopies. *Clay Minerals*, 32, 153-179.

- Duerden, P., Lever, D.A., Sverjensky, D.A. and Townley, L.R., 1992. Alligator Rivers analogue project, Final Report, vol. 1: Summary of findings. (Final Report DOE HMIP RR 92/071), DOE-UK, London, UK, 138 pp.
- Duplay, J., 1984. Analyses chimiques ponctuelles de particules d'argiles. Relation entre variations de composition dans une population de particules et temperature de formation. *Sciences Géologique Bulletin* 37, 4, 307-317.
- Dyar, M.D., Agresti, D., G., Schaefer, M. W., Grant, C.A., Sklute E. C., 2006. Mössbauer spectroscopy of earth and planetary materials. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 34, 83-125.
- ENRESA, 1997. Evaluación del comportamiento y la seguridad en un almacenamiento geológico profundo en granito. Publicación técnica 97/06, 194 pp.
- ENRESA, 2000. FEBEX. Full-Scale Engineered Barriers Experiment for a deep geological repository for high level radioactive waste in crystalline host rock. Final report. FI4WCT950006.
- Farmer, 1958. The infrared spectra of talc, saponite and hectorite. Communicated by Dr. R. C. Mackenzie; read 27 March 1958.
- Farmer, V.C., 1974. The infrared spectra of minerals. Mineralogical Society. Monograph 4, 539 pp.
- Farmer V.C., 1998. Differing effects of particle size and shape in the infrared and Raman spectra of kaolinite. *Clay Minerals*, 33, 601-604.
- Fernández, A.M., Pelayo, M., Villar, M.V., Rivas, P., 2000. Estudio del yacimiento de bentonita de El Cortijo de Archidona (Almería). Informe Ciemat. CIEMAT/IMA/54A40/1/97.
- Fernández, A.M., Villar, M.V., Tsige, M., Pérez del Villar, L., 2001. Estudio de la microfábrica y mineralogía de la bentonita de Cortijo de Archidona. Proyecto BARRA I: Efecto salinidad. Informe Ciemat CIEMAT/DIAE/54341/2/00.
- Fernández, A.M., 2003. Caracterización y modelización del agua intersticial de materiales arcillosos: estudio de la bentonita de Cortijo de Archidona. Tesis doctoral Universidad Autónoma de Madrid. 505 pp.
- Fernández-Soler, J.M., 1992. El volcanismo calco-alcalino de Cabo de Gata (Almería). Tesis Doctoral. Universidad de Granada, 243 pp.
- Fernández-Soler, J.M., 2001. Termal effect: Cala del Tomate outcrop. Geological setting Memoir. Barra II Project Report, 39 pp.
- Fernández-Soler, J. M., 2002. Thermal Effect: Morrón de Mateo outcrop. Geological setting Memoir. Barra II Project Report, 41pp.
- Foster, M. D., 1960. Interpretation of the composition of trioctahedral micas. U.S. Geological Survey Prof. Paper, 354B, 1-49.
- Fukushi, K., Sugiura, T., Morishita, T., Takahashi, Y., Hasebe, N., Ito, H., 2010. Iron-bentonite interactions in the Kawasaki bentonite deposit, Zao area, Japan. *Applied Geochemistry*, 25, 1120-1132.

- García-Romero, E., Vegas, J., Baldonado, J.L., Marfil, R., 2005. Clay minerals as alteration products in basaltic volcanoclastic deposits of La Palma (Canary Islands, Spain). *Sedimentary Geology*, 174, 237-253.
- Garfield, E., 1989. Creativity and science. Part 2. The process of scientific discovery. *Current Contents* 45, 3-9.
- Gauthier-Lafaye, F., Ledoux, E., Smellie, J., Louvat, D., Michaud, V., Pérez del Villar, L., Oversby, V., Bruno, J., 2000. OKLO-Natural Analogue Phase II: Behaviour of nuclear products in a natural environment (D. Louvat, V. Michaud and H. von Maravic Eds.) EUR 19139 E, 116 pp.
- Goodman, B.A., Russell, J.D., Fraser, A.R., Woodhams, F.W.D., 1976. A Mössbauer and I.R. spectroscopic study of the structure of nontronite. *Clays and Clay Minerals*, 24, 53-59.
- Goodman, B.A., 1994. Mössbauer spectroscopy. En *Clay Mineralogy: spectroscopic and chemical determinative methods* (M.J. Wilson Ed). 68-119.
- Grandía, F., Cardellach, E., Arcos, D., 2002. Fluid inclusión study in minerals from the Cabo de Gata (SE Spain). Informe Universidad Autónoma de Barcelona.
- Grauby, O., Petit, S., Decarreau, A., Baronnet, A., 1993. The beidellite-saponite series: an experimental approach. *European Journal of Mineralogy*, 5, 623-635.
- Grauby, O., Petit, S., Decarreau, A., Baronnet, A., 1994. The nontronite-saponite series: an experimental approach. *European Journal of Mineralogy*, 6, 99-112.
- Grim, R.E., 1968. *Clay Mineralogy: International Series in the Earth and Planetary Sciences*. F. Press, ed. New York: McGraw-Hill Book Company, 596 pp
- Guillaume, D., Neaman, A., Cathelineau, M., Mosser-Ruck, R., Peiffert, C., Abdelmoula, M., Dubessy, J., Villieras, F., Baronnet, A., Michau, N., 2003. Experimental synthesis of chlorite from smectite at 300° C in the presence of metallic Fe. *Clay Minerals*, 38, 281-302.
- Guillaume, D., Neaman, A., Cathelineau, M., Mosser-Ruck, R., Peiffert, C., Abdelmoula, M., Dubessy, J., Villiéras, F., Michau, N., 2004. Experimental study of the transformation of smectite at 80 and 300° C in the presence of Fe oxides. *Clay Minerals*, 39, 17-34.
- Güven N., 1988. Smectites. Pp. 497-560. En: *Hydrous Phyllosilicates* (S.W. Bailey, *editor*). Reviews in Mineralogy, Vol. 19. Mineralogical Society of America, Washington, DC.
- Hay, R.L., Sheppard, R.A., 1977. Zeolite in open hydrologic systems. Pp. 93-102. En: *Mineralogy and Geology of Natural Zeolites* (F.A. Mumpton, Ed.). Reviews in Mineralogy, 4. Mineralogical Society of America, Washington, D.C.
- Hayashi H., Oinuma K., 1965. Relationship between infrared absorption spectra in the region of 450-900 cm<sup>-1</sup> and chemical composition of chlorite. *American Mineralogist*, 50, 476-483.
- Heller-Kallai, L., Rozenson, I., 1981. The use of Mössbauer spectroscopy of iron in clay mineralogy. *Physics and Chemistry of Minerals*, 7, 223-238.
- Hoffman, J., Hower, J., 1979. Clay mineral assemblages as low grade metamorphic geothermometers: Application to the thrust-faulted disturbed belt of Montana, USA. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists. Special Publication, 26, 55-79.

- Holton, G., 1975. On the role of thèmata in scientific thought. *Science*, 188, 328-334.
- Inoue, A., Utada, M., Nagata, H., Watanaber, T., 1984. Conversion of trioctahedral smectite to interstratified chlorite/smectite in Pliocene acidic pyroclastic sediments of the Ohyu district, Akita Prefecture, Japan. *Clay Science*, 6, 103-116.
- Inoue, A., 1985. Chemistry of corrensite: a trend in composition of trioctahedral chlorite/smectite during diagenesis. J. College Arts Sciences, Chiba Uni. B-18, 69-82.
- Inoue, A., 1987. Conversion of smectite to chlorite by hydrothermal and diagenetic alterations, Hokuroku Kuroko mineralization area, northeast Japan. *Proceedings of International Clay Conference, Denver*, 1985, 158-164.
- Inoue A, Watanabe T, Koyhama N, Brusewitz AM., 1990. Characterization of illitization of smectite in bentonite beds at Kinnekulle, Sweden. *Clays and Clay Minerals*, 38, 241-249.
- Inoue, A., Utada, M., 1991. Smectite-to-chlorite transformation in thermally metamorphosed volcanoclastic rocks in the Kamikita area, northern Honshu, Japan. *American Mineralogist*, 76, 628-640.
- Irwin, H., Curtis, C.H., Coleman, M., 1977. Isotopic evidence for source of diagenetic carbonates formed during burial of organic-rich sediments. *Nature*, 269, 209-213.
- Jackson, M.L., 1969. Soil Chemical Analysis-Advanced Course: 2<sup>nd</sup> Ed., published by the author, Madison, Wis., 895 pp.
- Jodin-Caumon, M.C., Mosser-Ruck, R., Rousset, D., Randi, A., Cathelineau, M., Michau, N., 2010. Effect of a thermal gradient on iron-clay interactions. *Clays and Clay Minerals*, 58, 667-681.
- Kacmaz, H., Köktürk, U., 2006. Zeolites and coexisting authigenic minerals in Miocene tuffs of the Alaçati (Çesme) area, Turkey. *Clays and Clay Minerals*, 54, 587-597.
- Karnland, O., Sellin, P., Olsson, S., 2004. Mineralogy and some physical properties of the San José bentonite: A natural analogue to buffer material exposed to saline groundwater. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 807, 849-854.
- Keyser, T.K., O'Neil J.R., 1984. Hydrogen isotope systematics of submarine basalts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, 2123-2133.
- Keyser, T. K., Kerrich, R., 1991. Retrograde exchange of hydrogen isotopes between hydrous minerals and water at low temperature. In: *Stable Isotope Geochemistry: A tribute to Samuel Epstein*. The Geochemical Society, Special Publication 3, 409-422.
- Kim, S.T., O'Neil, J.R., 1997. Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 3461-3475.
- Kitsopoulos, K.P., 1997. The genesis of a mordenite deposit by hydrothermal alteration of pyroclastics on Polyegos island, Greece. *Clays and Clay Minerals*, 45, 632-648.
- Kloprogge, J.T., 2005. The application of vibrational spectroscopy to clay minerals and layered double hydroxides. CMS Workshop Lectures. 13, 285 pp. The Clay Minerals Society.
- Kodoma, H., De Kimpe, C.R., Dejou, J., 1988. Ferrian saponite in a gabbro saprolite at Mount Megantic, Quebec. *Clays and Clay Minerals*, 36, 102-110.

- Komadel, P., Madejova, J., Stucki, J.W., 1999. Partial stabilization of Fe (II) in reduced ferruginous smectite by Li fixation. *Clays and Clay Minerals*, 47, 458-465.
- Kroopnick, P., Craig, H., 1972. Atmospheric oxygen: isotopic composition and solubility fractionation. *Science*, 145, 54-55.
- Kroopnick, P., 1974. The dissolved O<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-<sup>13</sup>C System in the eastern equatorial pacific. *Deep Sea Research*, 21, 211-227.
- Lantenais, S., 2003. Réactivité fer métal/smectites en milieu hydraté à 80° C. Ph.D. Tesis, Universidad de Orléans, 188 pp.
- Lawrence J.R., Taylor, H.P. Jr., 1971. Deuterium and oxygen-18 correlation: Clay minerals and hydroxides in quaternary soils compared to meteoric waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 35, 993-1003.
- Lawrence J.R., Taylor, H.P., Jr., 1972. Hydrogen and oxygen isotope systematic in weathering profiles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 35, 1377-1393.
- Leoni, L., Lezzerini, M., Battaglia, S., Cavalcante, F., 2010. Corrensite and chlorite-rich Chl-S mixed layers in sandstones from the 'Macigno' Formation (northwestern Tuscany, Italy). *Clay Minerals*, 45, 87-116.
- Linares, J., 1963. Las bentonitas de Cabo de Gata. Estudio mineralógico y técnico. Tesis Doctoral. Universidad de Granada. 169 pp.
- Linares, J., 1985. The process of bentonite formation in Cabo de Gata, Almería, Spain. *Mineralógica and Petrológica Acta*, 29, 17-33.
- Linares, J., 1987. Chemical evolutions related to the genesis of hydrothermal smectites, Almería, SE Spain. En: Geochemistry and Mineral Formation in the Earth Surface (Rodríguez-Clemente, R. y Tardy, Y. Eds.) CSIC-CNRS. Madrid. 567-584
- Linares, J., Huertas, Reyes, E., Caballero, E., Barahona, E., Guardiola, J.L., Yañez, J., Romero, E., Delgado, A., 1993. Investigación de bentonitas como materiales de sellado para almacenamiento de residuos radiactivos de alta actividad. Publicación técnica ENRESA 01/93, 325 pp.
- Liou, J.G., Seki, Y., Guillemette, R.N., Sakai, H., 1985. Compositions and paragenesis of secondary minerals in the Onikobe geothermal system, Japan. *Chemical Geology*, 49, 1-20.
- Lopez Ruiz, J., Cebriá, J.M., Doblas, M., 2002. Cenozoic volcanism I: the Iberian peninsula. En: The Geology of Spain (W. Gibbons y T. Moreno, Eds). *Geological Society of London*, 417-438.
- Madejova, J., Komadel, P., Cicel, B., 1994. Infrared study of octahedral site populations in smectites. *Clay Minerals*, 29, 319-326.
- Madejova, J., Komadel P., 2001. Baseline studies of The Clay Minerals Society source clays: infrared methods. *Clays and Clay Minerals*, 49, 410-432.
- Madejová, J., 2003. FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy*, 31, 1-10.
- Magoon, L. B., Dow, W. G., 1994. The petroleum system: from source to trap. AAPG Memoir, 60, 3-24.

- Martín Vivaldi, J.L., López Aguayo, F., 1975. Presencia de mordenita en un yacimiento de bentonita de la región de Cabo de Gata (Almería). *Boletín Geológico y Minero*, 86, 187-192
- Martínez, J.A., Caballero, E., Jiménez de Cisneros, C., Linares, J., 1998a. Estudio de un posible efecto redox sobre la barrera de arcilla. Análogos naturales en la región de Cabo de Gata, Almería. Informe CSIC-EEZ.
- Martínez, J.A., Caballero, E.; Jiménez de Cisneros, C., Linares, J., 1998b. Estudio del efecto de un frente ácido sobre la barrera de arcilla. Análogos naturales en la región de Cabo de Gata, Almería. Informe CSIC-EEZ.
- Martínez, J.A., Caballero, E., Jiménez de Cisneros, C., Linares, J., 1998c. Estudio del efecto de un frente térmico sobre la barrera de arcilla. Análogos naturales en la región de Cabo de Gata, Almería. Informe CSIC-EEZ.
- Martínez, J.A., Caballero, E., Jiménez de Cisneros, C., Linares, J., 1998d. Estudio del efecto presión sobre la barrera de arcilla. Análogos naturales en la región de Cabo de Gata, Almería. Informe CSIC-EEZ.
- Martínez, J.A., Caballero, E., Jiménez de Cisneros, C., Linares, J., 2000a. Degradación natural de un material arcilloso por percolación de soluciones ácidas. *Cadernos do Laboratorio Xeoloxico de Laxe*, 25, 71-74.
- Martínez, J.A., Caballero, E., Jiménez de Cisneros, C., Linares, J., 2000b. Efecto de un domo volcánico sobre la bentonita de Cala del Tomate (Almería). *Cadernos do Laboratorio Xeoloxico de Laxe*, 25, 67-70.
- Martínez, J.A., 2003. Comportamiento físico-químico de la bentonita bajo condiciones naturales de temperatura y pH. Análogo natural del almacenamiento geológico profundo. Tesis Universidad de Granada. 271 pp.
- Mayayo, M. J., Bauluz, B., González López, J.M., 2000. Variations in the chemistry of smectites from the Calatayud Basin (NE Spain). *Clay Minerals*, 35, 365-374.
- McCrea, J.M., 1950. On the isotopic chemistry of carbonates and paleotemperature scale, *Jorunal of Chemical Physics*, 18, 849-857.
- McKinley, I.G., 1989. Applying natural analogues in predictive performance assessment. *Unpublished Nagra Internal Report*, Nagra, Wettingen, Switzerland.
- Miller, M. W. Alexander, W.R., Chapman, N.A., McKinley, I.G., Smellie, J.A.T., 1994. Natural analogue studies in the geological disposal of radioactive wastes. *Studies in Environmental Science* 57, Elsevier, 395 pp.
- Miller, W.M, Alexander, W.R., Chapman, N.A., McKinley, I.G., Smellie, J.A.T., 2000. Geological disposal of radioactive wastes and natural analogues. *Waste management series*, vol. 2, Pergamon, Amsterdam, The Netherlands.
- Milodowski, A.E., Cave, M.R., Kemp, S.J., Taylor, H., Vickers, B.P., Green, K.A., Williams, C.L., Shaw, R.A., 2009. Mineralogical investigations of the interaction between iron corrosion products and bentonite from the NF-PRO Experiments (Phase 1). Technical Report TR-09-02.

- Moore, M., Reynolds, JR., 1997. X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. Oxford University Press.
- Mosser-Ruck, R., Cathelineau, M., Guillaume, D., Charpentier, D., Rousset, D., Barres, O., Michau, N., 2010. Effects of temperature, pH, iron/clay and liquid/clay ratios on experimental conversion of dioctahedral smectite to berthierine, chlorite, vermiculite, or saponite. *Clays and Clay Minerals*, 58, 280-291.
- Newman A.C.D., Brown G., 1987. Chemistry of Clays and Clay Minerals. A.C.D Newman, editor. Mineralogical Society, London.
- Noh, J.H., Boles, J.R., 1989. Diagenetic alteration of perlite in the Guryongo area, Republic of Korea. *Clays and Clay Mineral*, 37, 47-58.
- Paquet, H., Duplay, J., Valleron-Blanc, M.M., 1987. Octahedral composition of individual particles in smectite-palygorskite and smectite-sepiolite assemblages. Proceedings of the International Clay Conference, Denver, 73-77.
- Pearce, J.M., Czernichowski-Lauriol, I., Lombardi, S., Brune, S., Nador, A., Baker, J., Pauwels, H., Hatziyannis, G., Beaubien, S., Faber, E., 2004. A review of natural CO<sub>2</sub> accumulations in Europe as analogues for geological sequestration. In: Baines, S., Worden, R.J. (Eds.), Geological Storage of Carbon Dioxide, vol. 233 Geological Society of London, pp. 29-41 (Special Publication).
- Pelayo, M., Pérez del Villar, L., 1999. Caracterización geoquímica de las bentonitas de los yacimientos de La Cala del Tomate y El Toril: Implicaciones para la movilización de determinados elementos y compuestos químicos. Informe Interno CIEMAT/DIAE/54341/7/99
- Pelayo, M., Villar, M.V., Fernández-Díaz, A.M., Pérez del Villar, L., 1999. Estudio mineralógico, geoquímico, físico-mecánico y de las aguas intersticiales de muestras procedentes de los yacimientos bentoníticos de Morrón de Mateo, Pozo Usero, El Toril, San José y El Corralete. Informe Interno CIEMAT/DIAE/54341/3/99.
- Pelayo, M., 2008. Variación de la composición química de las esmectitas del yacimiento de Morrón de Mateo (Cabo de Gata, Almería). Trabajo para la obtención de la Suficiencia Investigadora. Universidad Complutense de Madrid, 87 pp.
- Pelayo, M., Labajo, M.A., García-Romero, E., Pérez del Villar, L., 2009. Naturaleza de las esmectitas del yacimiento de Morrón de Mateo (Cabo de Gata, Almería) en relación con la roca madre y con los procesos posteriores a la bentonitización: implicaciones analógicas para la barrera de ingeniería de un almacenamiento de residuos radiactivos. Informe Interno CIEMAT, N°1174.
- Pelayo, M., García-Romero, E., Labajo, M.A., Pérez del Villar, L., 2011. Occurrence of Fe-Mg-rich smectites and corrensite in the Morrón de Mateo bentonite deposit (Cabo de Gata region, Spain): a natural analogue of the bentonite barrier in a radwaste repository. *Applied Geochemistry*, 26, 1153-1168.
- Pellegrini, R., Lombardi, S., Rochelle, C., Boisson, J.Y., Parneix, J.C., 2001. Thermal effects of clay barrier materials: stress related effects. In Maravic von, H. (Eds.) Libro de Resúmenes. 8th EC-Natural Analogue Working Group Meeting, Strasbourg, France, March 23-25, 1999. Ec NST, Luxembourg.
- Pérez del Villar, L., Fernández, A.M., 1998. Precisiones sobre la ampliación y viabilidad del estudio de la salinidad natural y los fenómenos de cementación en las bentonitas de Cabo de Gata (Almería). Informe Interno CIEMAT/DIAE/54341/5/98. (Proyecto BARRA I).

- Pérez del Villar, L., Pelayo, M., Cózar, J.S., Delgado, A., Reyes, E., Raya, J., Núñez, R., Tsige, A.M., Fernández Soler, J.M., 2002. Mineralogical, geochemical crystallochemical and isotopic evidences of thermochemically induced transformations in the Al smectites from the Morrón de Mateo volcanic area (Cabo de Gata, Spain): Implications for the clayey barrier behaviour. Informe Interno CIEMAT/DIAE/54450/4/02.
- Pérez del Villar, L., Delgado, A., Reyes, E., Pelayo, M., Fernández-Soler, J.M., Cózar, J.S., Tsige, M., Raya, J., 2003. Thermochemically-induced transformations in Al-smectites from Morrón de Mateo: an analogue process of the clayey-barrier behavior (Cabo de Gata, Almería). BARRA II Project Thermal Effect. Informe técnico CIEMAT/DIAE/54450/3/03.
- Pérez del Villar, L., Delgado, A., Pelayo, M., Fernández Soler, J.M., Tsige, A.M., Cózar, J.S., Reyes, A., 2004. Natural thermal effects induced on the bentonite from de Cala del Tomate deposit (Cabo de Gata, Almería) BARRA II Project, thermal effect. Informe Interno CIEMAT/DIAE/54450/1/04.
- Pérez del Villar, L., Campos, R., Garralón, A., Crespo, M.T., Quejido, J.A., Cózar, J.S., Pardillo, J., Buil, B., Pelayo, M., Gómez, P., Ruiz, B., Sánchez, M., Arcos, D., Bruno, J., Grivé, M., Doménech, C., Duro, L., Delgado, A., Reyes, E., Ruiz Sánchez-Porro, J., Marín, F., Izquierdo, A., Carretero, G., Ortuño, F., Floría, E., Suso, J., 2005 a. Análogos naturales de la liberación del  $\text{UO}_2$  y elementos metálicos asociados (Proyecto Matrix, Fases I y II) ENRESA Publicación Técnica 05/2005, 270 pp.
- Pérez del Villar, L., Delgado, A., Reyes, E., Pelayo, M., Fernández-Soler, J.M., Cózar, J.S., Tsige, M., Quejido, A. J., 2005 b. Thermochemically induced transformations in Al-smectites: a Spanish natural analogue of the bentonite barrier behaviour in a radwaste disposal. *Applied Geochemistry*, 20, 2252-2282.
- Pérez del Villar, L., Pelayo, M., Tsige, M., Delgado, A., Reyes, E., Fernández-Soler, J.M., Fernández, A. M., Cózar, J.S., 2006. Procesos de intercambio catiónico en el yacimiento de bentonita de la Cala de Tomate (Cabo de Gata, Almería). Volumen XIX Reunión Científica de la Sociedad Española de Arcillas. "Materiales Arcillosos: de la Geología a las Nuevas Aplicaciones". 231-242.
- Pérez del Villar, L., Martínez, R., Vilanova, E., Grandía, F., Delgado, A., Auqué, L. F., 2008. Análogos naturales e Industriales de Almacenamiento y escape de  $\text{CO}_2$ : implicaciones para su almacenamiento Geológico Definitivo. Informe Técnico CIEMAT, 1151, 1-97.
- Perronnet, M., 2004. Etude des interactions fer-argile en condition de stockage géologique profond des déchets nucléaires HAVL. Ph.D. Tesis, ENS Géologie, Nancy, 233pp.
- Petit, J.C., 1992. Reasoning by analogy: rational foundation of natural analogue studies. *Applied Geochemistry*, 1, 9-12.
- Petit, S., Prot, T., Decarreau, A., Mosser, C., Toledo-Groke, M.C., 1992. Crystallochemical study of a population of particles in smectites from a lateritic weathering profile. *Clays and Clay Minerals*, 40, 436-445.
- Petit, S., Robert, J.L., Decarreau, A., Besson, G., Grauby, O., Martin, F., 1995. Contribution of spectroscopic methods to 2:1 clay characterization. In: Structure et Transformation des Argiles dans les Champs Pétroliers et Géothermiques. Elf-Aquitaine Production, 19, 119-147.
- Petit, S., Caillaud, J., Righi, D., Madejova, J., Elsass, F., Köster, H.M., 2002. Characterization and crystal chemistry of a Fe-rich montmorillonite from Ölberg, Germany. *Clay Minerals*, 37, 283-297.



- Prado, A.J., 2011. El sistema termal de Alicún de las Torres (Granada) como análogo natural de escape de CO<sub>2</sub> en forma de DIC: Implicaciones paleoclimáticas y como sumidero de CO<sub>2</sub>. Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 411 pp.
- Prado, A.J., Pérez del Villar, L., 2011. Dedolomitization as an analogue process for assessing the long-term behaviour of a CO<sub>2</sub> deep geological storage: The Alicún de las Torres thermal system (Betic Cordillera, Spain). *Chemical Geology*, 289, 98-113.
- Push, R., 1983. Stability of deep-sited smectite minerals in crystalline rock: chemical aspects. SKB Technical Report, TR 83-16, SKB. Stockholm, Sweden.
- Pusch, R., Börgesson L., Ekstrom, M., 1987. Alteration of isolating properties of dense smectite clay in repository environment as exemplified by seven pre-quaternary clays. SKB Technical Report TR-87-29. Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., Stockholm.
- Pusch, R., Karnland, O., 1988. Geological evidence of smectite longevity-the Sardinian and Gotland cases. Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company (SKB), Technical Report 88-26.
- Pusch, R., Madsen, F., T., 1995, Aspects on the illitization of the Kinnekulle bentonites. *Clays and Clay Minerals*, 43, 261-270.
- Pusch, R., Takase, H., Benbow, S., 1998. Chemical process causing cementation in heat affected smectite. The Kinnekulle bentonite. SKB Technical Report TR-98-25. Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., Stockholm.
- Quejido, A. J., Marín, J., Marín, S., 1988. Determinación de Al y Fe lábiles en materiales geológicos, mediante espectroscopía ICP. Informe Interno ES-0501/I-2, CIEMAT.
- Reyes, E., 1977. Mineralogía y geoquímica de las bentonitas de la zona norte de Cabo de Gata (Almería). Tesis Universidad de Granada. 650 pp.
- Reyes, E., Caballero, E., Huertas., Linares, J. 1987. Bentonite deposits from Cabo de Gata region, Almería, Spain. Field Book Guide. Euroclay-87, Excursion A: 9-32.
- Reynolds, R.C., Jr, 1985. NEWMOD a computer program for the calculation of one-dimensional diffraction patterns of mixed-layered clays: R.C. Reynolds, Brook Rd., Hanover, NH, 03755.
- Rivas, P., Hernán, P., Bruno, J., Carreras, J., Gómez, P., Guimerá, J., Marín, C., Pérez del Villar, L., 1997. El Berrocal Project. Characterization and validation of natural radionuclide migration processes under real conditions on the fissured granitic environment. Final Report. *European Commission-Nuclear Science and Technology*. EUR 17478 EN, Luxembourg, 522 p.
- Robinson, D., Santana de Zamora, A., 1999. The smectite to chlorite transition in the Chipilapa geothermal system, El Salvador. *American Mineralogist*, 84, 607-619.
- Robinson, D., Schmidt, S. Th., Santana de Zamora, A., 2002. Reaction pathways and reaction progress for the smectite to chlorite transformation: evidence from hydrothermally altered metabasites, *Journal of Metamorphic Geology*, 20, 167-174.
- Rodrigo-Naharro, J., Nisi, B., Vaselli, O., Quindós, L.S., Pérez del Villar, L., 2012. Measurements and relationships between CO<sub>2</sub> and <sup>222</sup>Rn in a natural analogue for CO<sub>2</sub> storage and leakage: the Mazarrón Tertiary Basin (Murcia, Spain). VIII Congreso Geológico de España. Geo-Temas, 13, 1978-1981.

- Root-Bernstein, R. S., 1988. Setting the stage for discovery: breakthroughs depend on more than luck. *The Sciences*, 28, 26-34.
- Rosenbaum, J., Sheppard, S.M., 1986. An isotopic study of siderites, dolomites and ankerites at high temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, 1147-1150.
- Ross, C. S., Hendrick, S. B., 1945. Minerals of the montmorillonite group. U.S. Geological Survey Prof. Paper 205-B.
- Rozalén, M., 2004. Mecanismo y velocidad de disolución de montmorillonita en soluciones de electrolitos inertes. Influencia del pH y de la temperatura. Tesis Doctoral, Universidad de Granada, 299 pp.
- Russell, J. D., Farmer, V.C., Velde, B., 1970. Replacement of OH by OD in layer silicates and identification of the vibrations of these groups in infrared spectra. *Mineralogical Magazine*, 37, 869-879.
- Russell, J., Fraser, A., 1994. Infrared methods in clay mineralogy: spectroscopic and chemical determinative methods. M.J. Wilson, Ed. Chapman and Hall, London, 11-67.
- Rytuba, J.J., Arribas, A. Jr., Cunningham, C.G., Podwysocki, M.H., McKee, E.H., Arribas, A., 1988. Rodalquilar deposits, Spain, first example of caldera-related epithermal gold mineralization in Europe: Part I, Caldera evolution. *Geological Society of America*, Abstracts with Program. 20: A351.
- Sainz-Díaz, C. I., Cuadros, J., Hernández-Laguna, A., 2001. Analysis of cation distribution in the octahedral sheet of dioctahedral 2:1 phyllosilicates by using inverse Monte Carlo methods. *Physics and Chemistry of Minerals*, 28, 445-454.
- Sánchez Ledesma, D.M., Sevillano, M.L., Munuera, M.L., 1990. La aplicación de 1-10- Fenantrolina como reactivo cromogénico y solubilizante a la determinación espectro- fotométrica de Fe (II) en granitos. 23 *Reunión Bienal de la RSEQ*, Salamanca 15-0-19, 239.
- Savin S.M., Epstein S., 1970. The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of clay minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 34, 25-42.
- Savin, S.M., Lee, M., 1988. Isotopic studies of phyllosilicates. En: Bailey, S.W. (Editor), Hydrous phyllosilicates (exclusive of micas). *Reviews in Mineralogy*, 19, 189-223.
- Schiffman, P., Fridleifsson, G.O., 1991. The smectite chlorite transition in drillhole NJ-15, Nesjavellir geothermal field, Iceland: XRD, BSE and electron microprobe investigations. *Journal of Metamorphic Geology*, 9, 679-696.
- Schmidt, S., Robinson, D., 1997. Metamorphic grade and porosity/permeability controls on mafic phyllosilicate distributions in a regional zeolite to greenschist facies transition of the North shore Volcanic Group, Minesota. *Geological Society of America Bulletin*, 109, 638-397.
- Schultz, L.G., 1964. Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-Ray and chemical data for the Pierre Shale. *Geological Survey Professional Paper*, Washintong. 391-c.
- Shau, Y.H., Peacor, D.R., 1992. Phyllosilicates in hydrothermally altered basalts from DSDP Hole 504B, Leg 83-a TEM and AEM study. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 112, 119-133.

- Shultz, L. G., 1969. Lithium and potassium adsorption, dehydroxylation temperature and structural water content of aluminous smectites. *Clays and Clay Minerals*, 17, 115-149.
- Slonimskaya, M.V., Bessonm, G., Dainyak, L.G., Tchoubar, C., Drits, V.A., 1986. Interpretation of the IR spectra of celadonites and glauconites in the region of OH-stretching frequencies. *Clay Minerals*, 21, 377-388.
- Sneyers, A., 2008. Understanding and physical and numerical modelling of the key processes in the Near Field and their Coupling for Different Host Rocks and Repository Strategies (NF-PRO). Final report. Nuclear Science and Technology. EUR 23730.
- Stubican, V., Roy, R., 1961. Isomorphous substitution and infrared spectra of the layer lattice silicates. *American Mineralogist*, 46, 32-51.
- Surdam, R. C., Boese, S. W., Crossey, L. J., 1984. The chemistry of secondary porosity. En: McDonald, D.A. and Surdam, R. C. (Eds.) *Clastic Diagenesis*. AAPG Memoir 37, 127-150.
- Tessier, D., 1984. Etude Expérimentale de l'Organisation des Matériaux Argileux. Thèse Doctorat d'Etat, 247 pp. Université de Paris 6, France.
- Tessier D., Pedro, G., 1987. Mineralogical characterization of 2:1 clays in soils: Importance of the clay texture. *Proceedings of the International Clay Conference*, Denver, 78-84.
- Torres, E., 2011. Procesos geoquímicos en la interfase acero al carbono/bentonita en un Almacenamiento Geológico Profundo: desarrollo experimental y modelización. Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 445 pp.
- Toscani, L., Venturelli, G., Baribier, M., Capedri, S., Fernández-Soler, J. M., Oddone, M., 1990. Geochemistry and petrogenesis of two-pyroxene andesites from Sierra de Gata (SE Spain). *Mineralogy and Petrology*, 41, 199-213.
- Tsige, M., Pérez del Villar, L., Pelayo, M., 2005. Modificaciones texturales y cristaloquímicas inducidas por calentamiento en la bentonita del yacimiento de Morrón de Mateo (Cabo de Gata, Almería). Libro de Resúmenes, 149-150, XIX Reunión Científica de la Sociedad Española de Arcillas "SEA 05", Salamanca (España).
- Turner, S.P., Platt, J.P., George, R.M.N., Kelley, S.P., Pearson, D.G., Nowell, G.M., 1999. Magmatism associated with orogenic collapse of the Betic-Alboran Domain, SE Spain. *Journal of Petrology*, 40, 1011-1036.
- Van der Marel H.W., Beutelspacher, H., 1976. Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their mixtures. Elsevier, Amsterdam, 396 pp.
- Vantelon, D., Pelletier, M., Michot, L.J., Barres, O., Thomas, F., 2001. Fe, Mg and Al distribution in the octahedral sheet of montmorillonites. An infrared study in the OH-bending region. *Clay Minerals*, 36, 369-379.
- Veizer, J., Ala, D., Azmy, K., Bruckschen, P., Bruhn, F., Buhl, D., Carden, G., Diener, A., Ebner, S., Goddard, Y., Jasper, T., Korte, C., Pawellek, F., Podlaha, O., Strauss, H., 1999.  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  evolution of Phanerozoic seawater. *Chemical Geology*, 161, 59-88.
- Velde, B., 1985. Clay minerals, a physico-chemical explanation of their occurrence. *Developments in Sedimentology*, 40, Elsevier, Amsterdam, 562 pp.

- Velde, B., Brusewitz, A.M., 1982. Metasomatic and nonmetasomatic low grade metamorphism of Ordovician meta-bentonites in Sweden. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46, 447-452.
- Vennemann, T., O'Neil, J. R., 1993. A simple and inexpensive method of hydrogen isotope and water analyses of minerals and rocks based on zinc reagent. *Chemical Geology*, 103, 227-234.
- Vicente, M. A., Suarez, M., Bañares-Muñoz, M.A., Martín-Pozas, J., 1997. Characterization of the solids obtained by pillaring of griffithite (high iron content saponite) with Al-oligomers. *Clays and Clay Minerals*, 45, 761-768.
- Villar, M.V., 1998. Conceptos de partida para el estudio del análogo del efecto presión (proyecto Barra). Informe CIEMAT, DIAE/54341/6/8.
- Villar, M.V., Martín, P.L., Pelayo, M., Ruiz, B., Rivas, P., Alonso, E., Lloret, A., Pintado, X., Gens, A., Linares, J., Huertas, J., Caballero, E., Jiménez de Cisneros, C., Obis, J., Pérez, A., Velasco, J. 1998. FEBEX. Bentonite: origin, properties and fabrication of blocks. Publicación Técnica ENRESA 05/98. 146 pp. Madrid.
- Villar, M.V., 2000. Caracterización termo-hidro-mecánica de una bentonita de Cabo de Gata. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid. 396 pp.
- Villar, M. V., Pérez del Villar, L., Martín, P.L., Pelayo, M., Fernández-Díaz, A. M., Garralón, A., Cuevas, J., Leguey, S., Caballero, E., Huertas, F.J., Jiménez de Cisneros, C., Linares, j., Reyes, E., Delgado, A., Fernández-Soler, J.M., 2006. The study of Spanish clays for their use as sealing materials in nuclear waste repositories: 20 years of progress. *Journal of Iberian Geology*, 32, 15-36.
- Weaver, C. E., Pollard, L. D., 1973. The Chemistry of Clay Minerals. *Development in Sedimentology*, 15, Elsevier, Amsterdam.
- Wersin, P., Bigersson, M., Olsson, S., Karnland, O., Snellman, M., 2007. Impact of corrosion derived iron on the bentonite buffer within the KBS-3H disposal concept the Okiluoto site as case study. Posiva Report 2007-11.
- Wilson, M.J., 1994. Clay mineralogy: spectroscopic and chemical determinative methods. Edited by M.J. Wilson. Chapman & Hall.
- Wilson, J., Cressey, G., Cressey, B., Cuadros, J., Ragnarsdottir, K.V., Savage, D., Shibata, M., 2006. The effect of iron on montmorillonite stability. (II) Experimental investigation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 323-326.
- Wolters, F., Lagaly, G., Kahr, G., Nueesch, R., Emmerich, K., 2009. A comprehensive characterization of dioctahedral smectites. *Clays and Clay Minerals*, 57, 115-333.
- Yusa, Y., Kamei, G., Arai, T., 1991. Some aspects of natural analogue studies for assessment of long-term durability of engineered barrier materials. Recent activities at PNC Tocay, Japan. Pp 215-227. En: 4<sup>th</sup> natural analogue working group meeting and Poços de Caldas project final workshop. CEC Nuclear Science and Technology Series, EUR 13014 EN.
- Zeck, H.P., Maluski, H., Kristensen, A.B., 2000. Revised geochronology of the Neogene calcoalkaline volcanic suite in Sierra de Gata, Alborán volcanic province, SE Spain. *Journal of the Geological Society*, 157, 75-81.
- Zeck, H. P., Whitehouse, M. J. 2002. Pre-eruptional magmatic zircon, Neogene Alborán volcanic province, SE Spain. *Journal of the Geological Society*, 159, 343-346.



**ANEXOS**



## Anexo A

### Lista de Figuras

Figura 1.1. Esquema del modelo del almacenamiento geológico profundo de RRAA, en el que se representan los componentes del sistema de barreras .....	3
Figura 1.2. Representación ideal de una unidad estructural de esmectita en la que se observa la lámina constituida por dos capas de tetraedros y una capa de octaedros, así como el espacio interlaminar en el que se sitúan los cationes de cambio (Grim, 1968) .....	5
Figura 2.1. Magmatismo de la provincia volcánica del SE peninsular, en el contexto geodinámico que se extiende desde Marruecos hasta el norte de Europa (modificado de López Ruiz <i>et al.</i> , 2002) .....	32
Figura 2.2. Mapa geológico de la región de Cabo de Gata y situación del yacimiento de bentonita de Morrón de Mateo (Caballero <i>et al.</i> , 1985b) .....	34
Figura 2.3. Vista general E-W del yacimiento de bentonita de Morrón de Mateo, en la que se observa el domo volcánico y las canteras de bentonita .....	35
Figura 2.4. Vista general del yacimiento de bentonita de Morrón de Mateo (cantera sur), en la que se observa la alternancia de capas de la formación Tobas Blancas y los niveles arenosos, que constituyen los depósitos <i>base surge</i> .....	35
Figura 2.5. Aspecto de la deformación de las capas de las formaciones Tobas Blancas y <i>Mass Flow</i> por la intrusión del domo volcánico .....	37
Figura 3.1. <b>a)</b> Mapa geológico del área de Morrón de Mateo mostrando la localización de los perfiles superficiales (P1, P2, P3, P6: cercanos al domo; P4, P5: alejados del domo) y los sondeos (SE1, SE3, SE6, SE8, SE10: cercanos al domo; S1, S2, S3, S4, S5: alejados del domo). <b>b)</b> Cortes geológicos A-Á y B-B' mostrando la relación de la intrusión del domo con la secuencia vulcano-sedimentaria y la situación de los sondeos S1, S2, S3 y S4 (modificado de Fernández Soler, 2002) .....	42
Figura 3.2. Detalle de la situación de los sondeos SE1, SE3, SE6, SE8 y SE10, realizados por SÜD-CHEMIE, ESPAÑA, S.L. en la cantera situada al sur del domo de Morrón de Mateo .....	43
Figura 3.3. Imágenes de los seis perfiles superficiales, mostrando los puntos donde se tomaron las muestras a lo largo de la formación Tobas Blancas y de las Biocalcarenititas .....	45
Figura 3.4. <b>a)</b> Aspecto de una muestra de la formación <i>Mass Flow</i> (muestra S1M11) en la que se observa la textura granuda y el color verdoso. <b>b)</b> Aspecto de una muestra de la formación Tobas Blancas (muestra S4M5) en la que se observa su avanzada bentonitización .....	47
Figura 3.5. Frente de la cantera donde se ha realizado el sondeo SE1. En él se observan las capas de la formación Tobas Blancas alternando con los niveles <i>base surge</i> , presentando estratificación cruzada .....	50
Figura 3.6. Aspecto de una muestra de la formación Tobas Blancas (muestra SE1M7) en la que se observan zonas de mayor alteración de coloración verdosa .....	50
Figura 3.7. <b>a)</b> Aspecto de una muestra de la formación Tobas Blancas (muestra SE8M6) en la que se observan los cantos pumíticos. <b>b)</b> Aspecto de la toba blanca grisácea del sondeo SE6 (muestra SE6M19) en la que se aprecian sus característicos tonos grisáceos .....	51
Figura 4.1. Diagramas de DRX del AON, AON+EG y AON+550°C de las muestras: a) MTO-4 (cercana al domo) y b) MTO-10 (lejana al domo). Los espaciados <i>d</i> están en Å .....	67



Figura 4.2. Diagramas de polvo de DRX de la fracción  $<2\ \mu\text{m}$  de las muestras: **a)** MTO-4, en el que se aprecian los dos espaciados, a  $1.52\text{\AA}$  y  $1.50\text{\AA}$ , de la reflexión (060). **b)** MTO-18, que presenta un espaciado a  $1.50\text{\AA}$ , indicativo de que solo contienen esmectita dioctaédrica..... 68

Figura 4.3. Imágenes electrónicas de MET de partículas de esmectita de la formación Tobas Blancas en las que se observa: **a)** agregados de láminas de esmectita (muestra MTO-1). **b)** Aspecto de este mineral con terminaciones en punta (muestra MTO-4). Ambas muestras son cercanas al domo ..... 68

Figura 4.4. **a)** Imagen de MEB en electrones retrodispersados de la muestra distal MTO-14, mostrando la textura en láminas empaquetadas de la esmectita. **b)** Diagrama EDX de dicha esmectita..... 69

Figura 4.5. **a)** Imagen de MEB en electrones retrodispersados de la muestra cercana al domo MTO-7, mostrando la morfología de la esmectita en láminas muy elongadas y bordes terminados en punta. **b)** Diagrama EDX de la esmectita ..... 70

Figura 4.6. **a)** Imagen de MEB en electrones retrodispersados de la muestra cercana al domo MTO-18 mostrando la morfología de la esmectita rica en Fe y Mg. **b)** Diagrama EDX del punto1 ..... 70

Figura 4.7. Imágenes de MEB en electrones retrodispersados de láminas delgadas de muestras alejadas del domo, mostrando: **a)** dos generaciones de calcita con contenidos bajos de Mn, calcita primaria detrítica de grano fino (1b) y calcita secundaria en grandes placas (1a) (Muestra MTO-13). **b)** Placa de calcita parcialmente recristalizada, que preserva algunas características de su origen detrítico (1) rodeada por la segunda generación de calcita con bajo contenido en Mn (2); probable cristobalita (3) (Muestra MTO-13). **c)** Hornblenda (3) parcialmente sustituida por la segunda generación de calcita (2); calcita de primera generación con menor contenido en Mn (1) (muestra MTO-11b). **d)** Resto de briozoo fosilizado por calcitas de las dos generaciones, con contenidos en Mn en la zonas más claras (1) y zeolitas relleno los poros (2) (muestra MTO-11b)..... 71

Figura 4.8. **a)** Imagen de MEB en electrones retrodispersados de lámina delgada de la muestra MTO-13 mostrando la calcita secundaria con menor contenido en Mn (1); probable cristobalita (2) y zeolitas relleno los poros (3). **b)** Diagrama EDX de la calcita con bajo contenido en Mn..... 72

Figura 4.9. Imágenes de MEB en electrones retrodispersados de láminas delgadas de muestras cercanas al domo mostrando: **a)** cristales de calcita (3) con bandeado ricos en Mg, Mn y Fe (1) y (2); sílice cementando la muestra (4) (muestra MTO-20). **b)** Diagrama EDX de la calcita (1) con Mg, Mn y Fe. **c)** Dolomitización parcial de la calcita. Las bandas grises más oscuras son de dolomita y las claras son de calcita. Todo ello está cementado por sílice (1) (muestra MTO-3). **d)** Detalle de un cristal romboédrico de calcita parcialmente dolomitizado con bandeo de calcita con algo de Mg (1) y dolomita con Fe y Mn (2) (Muestra MTO-3). **e)** Placa de calcita secundaria con contenidos en Mn, Fe y Mg (2) parcialmente sustituida por sílice (1). Diminutos cristales de pirita (3) (Muestra MTO-20). **f)** Placa de calcita (2) mostrando el bandeo dolomítico (1) y cristales tabulares de clinoptilolita (3) (muestra MTO-3) ..... 73

Figura 4.10. Imágenes de MEB en electrones retrodispersados de láminas delgadas de muestras cercanas al domo en las que se observa: **a)** calcita de segunda generación rica en Mn (1), calcita pura con menores contenidos en Mn (4), dolomita rica en Fe (3) y dolomita pobre en Fe (2) (muestra MTO-20). **b)** Diagrama EDX de la dolomita rica en Fe del punto 3. **c)** Restos de briozoos primeramente mineralizados por sílice (1) y después por calcita (2) (muestra MTO-6). **d)** Pirita framboidal totalmente transformada en oxihidróxidos-Fe (1) con menores contenidos en As, incluida en calcita secundaria (2) y dolomita (3) (muestra MTO-2)..... 74

Figura 4.11. Diagramas de polvo de DRX de la fracción  $<2\ \mu\text{m}$ , representativos de los cinco sondeos con distintos contenidos en mordenita y clinoptilolita. Obsérvese el mayor contenido en mordenita en las muestras de los sondeos SE6, SE8 y SE10 ( $3.47$ ,  $4.00$  y  $9\ \text{\AA}$ ). Esm: esmectita; Cl: clinoptilolita; Mor: mordenita; Plg: plagioclasa; Qz: cuarzo; Cr: cristobalita; Cc: calcita. Los espaciados  $d$  están en  $\text{\AA}$ . Obsérvese las reflexiones (060) a  $1.52\ \text{\AA}$  y  $1.50\ \text{\AA}$  en algunas muestras, además la de  $1.54\ \text{\AA}$ , probablemente correspondiente a cuarzo ..... 80

Figura 4.12. Diagramas de DRX del AON, AON+EG y AON+550°C de la muestra S2M10, en el que se observa que ésta constituida por esmectita y, en menor proporción, cristobalita. Los espaciados  $d$  están en  $\text{\AA}$  ..... 82

- Figura 4.13. Diagrama de polvo de DRX de la fracción  $<2\ \mu\text{m}$ , representativo de la formación Tobas Blancas alejada del domo, en el que se aprecia un espaciado de la reflexión 060 a  $1.50\ \text{\AA}$ , indicativo de que sólo contiene esmectita dioctaédrica (muestra S2M10) ..... 82
- Figura 4.14. Diagramas de DRX del AON, AON+EG y AON+550°C de las muestras: **a)** SE3M23 y **b)** SE1M21. Los espaciados  $d$  están en  $\text{\AA}$ ..... 84
- Figura 4.15. Diagramas de DRX del AON, AON+EG y AON+550°C de las muestras: **a)** SE6M17 y **b)** SE10M12. Obsérvese la relación de intensidades 002/003 en el AO+EG que es  $> 1$ . Los espaciados  $d$  están en  $\text{\AA}$  ..... 84
- Figura 4.16. Diagramas de polvo de DRX de la fracción  $<2\ \mu\text{m}$  de las muestras de los sondeos SE6 (**a)**) y SE10 (**b)**), en los que se observa cómo evoluciona la reflexión (060) con la profundidad. Obsérvese que, en el sondeo SE6, la presencia de esmectitas di y trioctaédricas es más acusada en las muestras más profundas. Sin embargo, en el sondeo SE10, la evolución es más irregular. En estos difractogramas se ha representado el intervalo comprendido entre  $45\text{--}65^\circ$  de  $2\theta$ , con el fin de detectar la presencia o no de cuarzo. Este mineral presenta dos reflexiones a  $1.82$  ( $50.1^\circ$  de  $2\theta$ ) y  $1.54\ \text{\AA}$ , ambas con una intensidad similar. El espaciado a  $1.54\ \text{\AA}$  estaría muy próximo a la reflexión (060) de las esmectitas trioctaédricas ..... 85
- Figura 4.17. Diagramas de DRX del AON, AON+EG y AON+550°C de las muestras: **a)** SE10M26 procedente de un nivel *Base Surge* y **b)** SE5M1 procedente de la formación *Mass Flow*. En ambas muestras se observa que la relación de intensidades 002/003 en el AO+EG es  $> 1$ . Los espaciados  $d$  están en  $\text{\AA}$  ..... 86
- Figura 4.18. Diagramas de polvo de DRX de la fracción  $<2\ \mu\text{m}$  de las muestras: **a)** SE8M12, procedente de los niveles *Base Surge* y **b)** S5M1, procedente de la formación *Mass Flow*. En ambos diagramas se aprecian los dos espaciados a  $1.53\ \text{\AA}$  y  $1.50\ \text{\AA}$ , indicativos de la coexistencia de esmectitas tri y dioctaédricas..... 97
- Figura 4.19. Diagramas de DRX de los AON, AON+EG y AON+550° C de las muestras: **a)** S1M4 y **b)** S1M6, en los que se observa que las dos están constituidas por corrensite, esmectita e illita, en diferentes proporciones. Los espaciados  $d$  están en  $\text{\AA}$ ..... 88
- Figura 4.20. Diagramas de DRX del AO+EG experimental de la muestra S1M11 y su correspondiente simulación con el programa Newmod (Reynolds, 1985) obtenido a partir de los siguientes parámetros: 50% interestratificado clorita/esmectita ( $R=1$ ) al 50%; 40 % esmectita dioctaédrica; 10% illita. Los espaciados  $d$  están en  $\text{\AA}$ ..... 88
- Figura 4.21. Diagrama de polvo de DRX de la fracción  $<2\ \mu\text{m}$  de la muestra S1M11 en la que se observan los dos espaciados a  $1.54$  y a  $1.50\ \text{\AA}$ , que son característicos de la corrensite y de la esmectita dioctaédrica, respectivamente..... 89
- Figura 4.22. Imágenes electrónicas de MET de partículas de esmectita de la formación Tobas Blancas procedentes de las muestras: **a)** S4M4, alejada del domo y **b)** SE6M4, cercana al domo. Se observa que ambas presentan una morfología semejante, con aspecto de copo, láminas alabeadas y terminaciones en punta ..... 89
- Figura 4.23. Imágenes MEB en electrones retrodispersados mostrando: **a)** láminas de esmectita unidas por puentes y dando lugar a estructuras agregadas separadas por poros (muestra SE6M10). **b)** Detalle del vidrio volcánico alterándose a esmectita formando agregados esféricos (muestra SE10M23)..... 91
- Figura 4.24. Imágenes MEB en electrones retrodispersados en las que se observa: **a)** formación de la esmectita a partir de esferulitos de vidrio volcánico (muestra SE1M16). **b)** Reemplazamiento de la plagioclasa por esmectita (muestra SE6M4) ..... 91
- Figura 4.25. Imágenes MEB en electrones retrodispersados mostrando: **a)** Aspecto de la esmectita rica en Fe y Mg con morfología en grandes láminas, asociada a mordenita prismática y filiforme (muestra SE6M19). **b)** Esmectita rica en Fe y Mg (1) en grandes láminas asociada con la esmectita-Al (2). Obsérvese cómo la zeolita (3) rellena un poro de la zona esmectítica de la muestra (muestra SE8M3). **c)** Esmectita-Al (1) asociada a una esmectita rica en Fe y Mg (2) (muestra SE6M10). **d)** Esmectita-Al (1) asociada a una esmectita rica en Fe y Mg (2) (muestra SE6M19). Obsérvese las diferencias texturales entre los dos tipos de esmectitas..... 92

Figura 4.26. **a)** Imagen MEB en electrones retrodispersados de la muestra SE8M6 mostrando la transformación de la esmectita-Al (1) en esmectita rica en Fe y Mg (2), lo que se ha interpretado como un paso intermedio hacia la transformación en una probable esmectita trioctaédrica rica en Fe. Obsérvese el mayor tamaño de las láminas del punto 2. El mineral fibroso corresponde a mordenita; **b)** y **c)** Diagramas EDX de los puntos 1 y 2, respectivamente..... 93

Figura 4.27. Imágenes MEB en electrones retrodispersados de la muestra SE1M7 mostrando: **a)** las láminas de esmectita-Al (1) transformándose en una probable esmectita trioctaédrica rica en Fe (2). **b)** detalle de la transformación de la imagen anterior en el que se observa el mayor tamaño de las láminas de la esmectita rica en Fe. **c)** Diagrama EDX del punto 1 correspondiente a la esmectita-Al. **d)** Diagrama EDX del punto 2 correspondiente a la probable esmectita trioctaédrica rica en Fe ..... 94

Figura 4.28. **a)** Imagen MEB en electrones retrodispersados de la muestra SE8M6, en la que se observa: **a)** Imagen MEB en electrones retrodispersados de la muestra SE8M6, en la que se observa la esmectita-Al transformándose en una probable saponita-Fe. Los diagramas EDX de los puntos 1 (**b**), 2 (**c**) y 3 (**d**) muestran la variación química desde la esmectita dioctaédrica a la probable esmectita trioctaédrica rica en Fe. Nótese el aumento progresivo en Fe y Mg..... 95

Figura 4.29. **a)** Imagen MEB en electrones retrodispersados de la muestra SE8M3, en la que se observa el detalle de la transformación de la esmectita-Al en una probable esmectita trioctaédrica rica en Fe. Los diagramas EDX de los puntos 1(**b**), 2(**c**) y 3(**d**) muestran la variación química desde la esmectita dioctaédrica a la probable esmectita trioctaédrica rica en Fe. Nótese el incremento del Fe y específicamente del Mg, desde el punto 1 al 3, así como la disminución del Si y Al..... 96

Figura 4.30. **a)** Imagen MEB en electrones retrodispersados de una lámina delgada de la muestra SE6M15, mostrando el paso de la esmectita rica en Fe y Mg a una probable esmectita trioctaédrica rica en Fe; **b)**, **c)** y **d)** diagramas EDX de los puntos 1, 2 y 3, respectivamente. Obsérvese el incremento de los contenidos en Fe y Mg de un punto a otro, así como el aumento progresivo del tamaño y brillo de las láminas ..... 97

Figura 4.31. **a)** Imagen MEB en electrones retrodispersados de la muestra SE3M4, en la que se observa la asociación de esmectita-Al (láminas pequeñas) y la esmectita rica en Fe y Mg (láminas grandes). Los diagramas EDX de los puntos 1 (**b**) y 2 (**c**) muestran la composición química de la esmectita-Al y de la esmectita rica en Fe y Mg, respectivamente ..... 98

Figura 4.32. Imágenes MEB en electrones retrodispersados en las que se observa: **a)** un cristal de hornblenda parcialmente alterado a una esmectita rica en Fe y Mg (muestra SE6M10). **b)** Fragmento de vidrio volcánico, transformado parcialmente en esmectita rica en Fe y Mg. Obsérvese la presencia, en la zona inferior derecha de cristales tabulares de plagioclasas (muestra SE6M10). **c)** Esmectita rica en Fe y Mg con morfología laminar radiada, rellenando un hueco (muestra SE6M15) ..... 99

Figura 4.33. Imágenes MEB en electrones retrodispersados de la muestra SE10M12 mostrando: **a)** el aspecto general de la nontronita. **b)** Detalle de ésta en el que se observa la morfología de las láminas con los bordes en punta..... 100

Figura 4.34. **a)** Imagen de MEB en electrones retrodispersados de la muestra SE10M12, en la que se observa la transformación de la esmectita-Al (punto 1) en nontronita (3); **b)**, **c)** y **d)** Diagramas EDX de los puntos 1, 2 y 3; **e)** diagrama EDX del punto 4, que presenta una composición de nontronita..... 100

Figura. 4.35. Imagen MEB en electrones retrodispersados mostrando feldespato-K neoformado precipitado sobre un cristal de plagioclasa a favor de los planos de exfoliación y/o planos de macla. Detalle de los cristales de feldespato (muestra SE6M4)..... 101

Figura 4.36. Imágenes MEB en electrones retrodispersados en las que se observa: **a)** vidrio volcánico alterándose a feldespato-K (1) y esmectita (2) (muestra SE6M19). **b)** Cristales de feldespato-K (1) rellenando poros de la roca y asociado a esmectita. Obsérvese en el centro de la imagen un esferulito de vidrio volcánico alterado a esmectita (muestra SE8M6) ..... 102

Figura 4.37. Imágenes MEB en electrones retrodispersados mostrando: **a)** un esferulito constituido por cristallitos de cristobalita asociado a esmectita-Al (muestra SE3M4). **b)** Agregados aciculares de cristobalita asociados a

cristales de feldespato-K neoformados (muestra SE8M6). **c)** Agregados de cristales de cristobalita asociado a esmectita rica en Fe y Mg (muestra SE3M15)..... 103

Figura 4.38. Imagen MEB en electrones retrodispersados mostrando: **a)** mordenita fibrosa relleno de un poro y asociada a esmectita (muestra SE10M23). **b)** Diagrama EDX de la mordenita; **c)** mordenita formándose por alteración del vidrio volcánico (muestra SE10M35). **d)** Mordenita fibroso-radiada formándose probablemente a partir de un gel precursor (muestra SE8M3)..... 105

Figura 4.39. Imágenes MEB en electrones retrodispersados mostrando: **a)** cristales tabulares de clinoptilolita-heulandita (1) sobre los que están depositadas acículas de mordenita (2) (muestra SE8M6). **b)** Diagrama EDX de la clinoptilolita-heulandita. **c)** Cristales de probable clinoptilolita-heulandita (1) asociada a la mordenita fibrosa (2). Nótese en la derecha de la imagen la posible transformación de la clinoptilolita-heulandita en mordenita (muestra SE6M4). **d)** Diagrama EDX de la clinoptilolita-heulandita ..... 106

Figura 4.40. Imágenes MEB en electrones retrodispersados mostrando: **a)** cristal de calcita parcialmente disuelto (1) (muestra SE6M10). **b)** Agregado de cristales romboédricos de calcita. Obsérvese que en la zona superior de la imagen los cristales de calcita disminuyen de tamaño y están orientados (muestra SE10M12). **c)** Cristal de dolomita parcialmente disuelto y asociado esmectita (muestra SE1M16)..... 107

Figura 4.41. Imagen MEB en electrones retrodispersados mostrando un cristal de hornblenda parcialmente alterado a un mineral del tipo esmectita (muestra SE10M6) ..... 108

Figura 4.42. Imágenes MEB en electrones retrodispersados mostrando: **a)** cristal de apatito idiomorfo (1) asociado a ilmenita (2) en una matriz compuesta por esmectita (3) y mordenita (4) (muestra SE10M6). **b)** Óxidos de Mn impregnando un agregado esférico de láminas de esmectita (muestra SE10M12). **c)** Cristal de hematites (muestra SE8M6); **d)** aspecto de yeso masivo granular (muestra SE10M12)..... 109

Figura 4.43. **a)** Imagen MEB-FEG mostrando la morfología en láminas alabeadas irregulares con los bordes rizados (muestra S3M10). **b)** Imagen MEB en la que se observa la esmectita con textura *cornflake*, originando agregados en forma de rosa (muestra S4M4). **c)** Imagen de MEB-FEG en la que se observa la morfología de la esmectita (1) asociada a sílice microcristalina (2) (muestra S2M10). **d)** Detalle de la sílice microcristalina, probable cristobalita, de la imagen anterior (muestra S2M10) ..... 110

Figura 4.44. Imágenes MEB en electrones retrodispersados en las que se observa: **a)** fragmento de vidrio volcánico (1, 2 y 6) disuelto y parcialmente alterado, sobre el que se depositan cristales de feldespato-K neoformados (3 y 4) y agregados esféricos de esmectita (5) (muestra S4M4). **b)** Aspecto general de la muestra S2M10 en el que se observa un fragmento de vidrio volcánico parcialmente disuelto (3) sobre el que se deposita un agregado de cristales de calcita subidiomorfos (1) y cristales de probable clinoptilolita (2) ..... 111

Figura 4.45. **a)** Imagen MEB-FEG en electrones retrodispersados mostrando fibras de mordenita reemplazando al vidrio volcánico (muestra S3M10). **b)** Imagen MEB-FEG en la que se observa un agregado fibroso-radiado de mordenita y esmectita, ambas estrechamente relacionadas entre sí (muestra S3M10). **c)** Imagen MEB-FEG mostrando una mordenita fibroso-radiada, relleno de una cavidad (muestra S3M10). **d)** Imagen MEB en la que se observa la formación de mordenita por la alteración de vidrio volcánico (1 y 2); biotita (3); ilmenita (4) (muestra S3M11) ..... 114

Figura 4.46. Imágenes de MEB-FEG en electrones retrodispersados de la muestra S1M6 en las que se observa: **a)** el aspecto de la esmectita. **b)** Detalle de la esmectita formando agregados esféricos. **c)** Vidrio volcánico alterándose a esmectita y formando agregados esféricos. **d)** Plagioclasa alterándose a esmectita y reemplazando al cristal..... 115

Figura 4.47. Imágenes de MEB en electrones retrodispersados mostrando: **a)** Aspecto general de la muestra S3M2, en el que se observa la relación entre la esmectita dioctaédrica rica en Fe y Mg (2) con la probable esmectita trioctaédrica rica Fe (1). En la parte superior de la imagen se aprecia un agregado de cristales de feldespato-K relleno de un poro y asociado con la esmectita (3). **b)** Detalle de la imagen anterior en el que se aprecia la transición entre la esmectita dioctaédrica rica en Fe y Mg y la probable esmectita trioctaédrica rica Fe (punto 1). **c)** Espectro EDX de la esmectita dioctaédrica rica en Fe y Mg (punto 2 de la imagen a). **d)** Espectro EDX de la probable esmectita trioctaédrica rica Fe (punto 1 de la imagen a) ..... 117

- Figura 4.48. **a)** Imagen de MEB en electrones retrodispersados mostrando la relación textural entre la esmectita rica en Fe y Mg y la probable corrensite (muestra S1M6). **b)** Espectro EDX correspondientes a la corrensite del punto 2 ..... 117
- Figura 4.49. **a)** Imagen MEB en electrones retrodispersados de la probable corrensite, mostrando sus típicas características texturales y un detalle de la relación textural entre la esmectita rica en Fe y Mg y la probable corrensite (lámina delgada muestra S1M4). **b)** Espectro EDX correspondiente a la esmectita rica en Fe y Mg (punto 1). **c)** y **d)** Espectros EDX correspondientes a la probable corrensite (puntos 2 y 3, respectivamente) ..... 118
- Figura 4.50. Imágenes MEB en electrones retrodispersados en las que se observa: **a)** el aspecto general de la muestra S1M4, constituida principalmente por esmectita (3) y probable corrensite (1). Además se observan cristales idiomorfos de apatito (2) y mordenita (4), con morfología fibroso-radiada. **b)** Mordenita con morfología prismática acicular relleno un hueco de la muestra ..... 119
- Figura 4.51. Imagen MET de una sección orientada de la muestra SE3M12 en la que se observa la morfología de las partículas de esmectita (señaladas con flechas blancas), en láminas curvadas y alabeadas, sin orientación preferente ..... 120
- Figura 4.52. Imágenes MET de una sección orientada de la muestra SE3M12 en las que se observa: **a)** las partículas de esmectita compuestas por agregados de 4 a 8 láminas, en los que se distingue el espaciado interlaminar y numerosas dislocaciones, estas últimas señaladas con flechas blancas. **b)** Detalle de la imagen anterior en el que se muestran los paquetes de láminas con la medida de los espaciados. **c)** Detalle en el que se observan las dislocaciones de borde y los agregados laminares curvados ..... 121
- Figura 4.53. Imagen MET de una partícula de esmectita mostrando numerosas dislocaciones, con láminas anastomosadas y truncadas en el borde del cristal, que están indicadas por flechas. Presenta un espesor aproximado de 40 nm y un espaciado laminar de 14Å (muestra SE3M12) ..... 122
- Figura 4.54. **a)** Imagen de MET de una partícula de esmectita mostrando la morfología típica en láminas discontinuas y onduladas con orientación variable, terminando en punta de pincel. **b)** Esquema mostrando el crecimiento de las láminas (muestra SE3M12) ..... 122
- Figura 4.55. Representación del Fe vs Al octaédrico de las esmectitas de las Tobas Blancas procedentes de los perfiles lejanos (en rojo) y cercanos al domo (en azul), en el que se muestran las líneas de tendencia y los coeficientes de correlación (R)..... 135
- Figura 4.56. Representación del Mg vs Al octaédrico de las esmectitas de las Tobas Blancas procedentes de los perfiles lejanos (en rojo) y cercanos al domo (en azul), en el que se muestran las líneas de tendencia y los coeficientes de correlación (R)..... 136
- Figura 4.57. Diagrama ternario de Güven (1988) en el que están representados los cationes de la capa octaédrica de las esmectitas de las Tobas Blancas procedentes de los perfiles lejanos (en rojo) y cercanos al domo (en azul). Las flechas indican las dos tendencias descritas, hacia los términos más ricos en Fe, constituida por las muestras MTO-11, MTO-14 y MTO-1 y hacia términos más ricos en Mg, constituidos por las muestras MTO-10, MTO-7, MTO-4 y MTO-18 ..... 137
- Figura 4.58. Representación de las fórmulas estructurales de las esmectitas de las Tobas Blancas procedentes de los perfiles lejanos (en rojo) y cercanos al domo (en azul) en el diagrama de Velde (1985).  $MR^3 = Na + K + 2xCa$ ;  $2R^3 = [(Al + Fe^{3+}) - MR^3]/2$ ;  $3R^2 = (Mg + Fe^{2+})/3$  ..... 138
- Figura 4.59. Proyección de las fórmulas estructurales de las esmectitas de las Tobas Blancas procedentes de los perfiles lejanos (en rojo) y cercanos al domo (en azul) sobre el diagrama de Newman y Brown (1987) Las partículas próximas al vértice pirofilita-celadonita representa a las esmectitas con mayoría de carga octaédrica y las próximas al vértice pirofilita –moscovita a las que presentan mayoría de carga tetraédrica ..... 139
- Figura 4.60. **a)** Representación del Fe vs Al octaédricos de las esmectitas dioctaédricas de las Tobas Blancas procedentes de los sondeos lejanos (en rojo) y cercanos al domo (en azul). **b)** esmectitas de los sondeos lejanos y cercanos SE1, SE3, SE8 y SE10. **c)** esmectitas de los sondeos lejanos y cercano SE6. Se muestran las líneas de tendencia y los coeficientes de correlación (R) ..... 148

- Figura 4.61. **a)** Representación del Mg vs Al octaédricos de las esmectitas dioctaédricas de las Tobas Blancas procedentes de los sondeos lejanos (en rojo) y cercanos al domo (en azul). **b)** Esmectitas de los sondeos lejanos y cercanos SE1, SE3, SE8 y SE10. **c)** Esmectitas de los sondeos lejanos y cercano SE6. Se muestran las líneas de tendencia y los coeficientes de correlación (R)..... 149
- Figura 4.62. Diagrama ternario de Güven (1988) en el que están representados los cationes octaédricos de las esmectitas dioctaédricas de las muestras de los sondeos lejanos (en rojo) y próximos al domo (en azul). Las flechas indican las dos tendencias descritas, hacia los términos más ricos en Fe, constituida por las muestras de los sondeos lejanos y los cercanos SE1 y SE8 y hacia términos ricos en Mg, constituida por las muestras de los sondeos lejanos y los cercanos SE3 y SE6..... 150
- Figura 4.63. Representación sobre el diagrama de Velde (1985) de las fórmulas estructurales de las esmectitas dioctaédricas de las Tobas Blancas procedentes de los sondeos lejanos (en rojo) y cercanos al domo (en azul).  $MR^3=Na+K+2xCa$ ;  $2R^3=[(Al+Fe^{3+})-MR^3]/2$ ;  $3R^2=(Mg+Fe^{2+})/3$ ..... 151
- Figura 4.64. Proyección sobre el diagrama ternario de Newman y Brown (1987) de las fórmulas estructurales de las esmectitas dioctaédricas de las Tobas Blancas procedentes de los sondeos lejanos (en rojo) y cercanos al domo (en azul). Las partículas próximas al vértice pirofilita-celadonita representan a las esmectitas con mayoría de carga octaédrica y las próximas al vértice pirofilita-moscovita a las que presentan mayoría de carga tetraédrica..... 152
- Figura 4.65. **a)** Imagen MEB en electrones retrodispersados de una lámina delgada de la muestra SE6M10, en la que se han hecho los análisis mediante EDX. En dicha imagen se observa la transformación de una beidellita rica en Fe (1) a una saponita también rica en Fe (2). **b)** Espectro EDX de la beidellita rica en Fe (1); y **c)** espectro EDX de la saponita rica en Fe (2)..... 157
- Figura 4.66. Diagrama  $Mg^{VI}$  vs  $(Al+Fe^{3+})^{VI}$  mostrando la variabilidad en la composición de las esmectitas analizadas. Obsérvese la continuidad en la composición de las esmectitas dioctaédricas a las de composición intermedia ..... 159
- Figura 4.67. **a)** Histograma de frecuencias mostrando los valores  $^{87}Sr/^{86}Sr$  más comunes de las rocas volcánicas en la región de Cabo de Gata (Toscani *et al.*, 1990; Arribas *et al.*, 1995; Benito *et al.*, 1999; Turner *et al.*, 1999). **b)** Diagrama en el que se muestran los valores de la relación  $^{87}Sr/^{86}Sr$  de los carbonatos analizados y de las rocas volcánicas citadas, en relación con la variación secular de la relación  $^{87}Sr/^{86}Sr$  del agua del mar, indicando el rango de tiempo de los procesos de interacción agua/roca que probablemente afectaron a los carbonatos ..... 170
- Figura 4.68. Representación de la composición isotópica de los carbonatos en relación con: **a)** la mineralogía. **b)** a distancia al domo de Morrón de Mateo; y **c)** con los perfiles de donde proceden las muestras. Nótese en a) que las calcitas con valores de  $\delta^{13}C$  más negativos de -2.5 ‰ se sitúan próximos a la Línea de la Calcita Meteórica (LCM) ..... 174
- Figura 4.69. Representación de la temperatura en función del  $\delta^{18}O_{(V-SMOW)}$  de las aguas en general. Las curvas representan la temperatura teórica de formación de las esmectitas en equilibrio con aguas marinas (flechas azules) y meteóricas (flechas rojas). La temperatura superficial (15 a 25° C) y la calcita meteórica (Delgado, 1993) se han usado para calcular la composición isotópica de las aguas meteóricas (flechas negras) ..... 177
- Figura 4.70. Diagrama en el que se representa la composición isotópica de las esmectitas estudiadas (cuadros negros). Se ha representado también la composición isotópica teórica de esmectitas originadas en equilibrio con aguas marinas a distintas temperaturas (cuadros blancos), con señales isotópicas para el  $\delta^{18}O$  y  $\delta^2H$  de (+27/-64); (+25/-59); (+21/-45); (+19/-41) y (+17/-35) a 15, 25, 50, 60 y 75° C, indicando el rango de temperatura obtenido para las esmectitas estudiadas (entre 55 y 66°C). Así como las rectas teóricas de esmectitas precipitadas en equilibrio con aguas meteóricas a diferentes a temperaturas de 15, 25 y 35°C, que son paralelas a la Línea de las Aguas Meteóricas propuesta por Craig (1961) ..... 179
- Figura 4.71. Espectros IRTF de distintos filosilicatos en los que se muestran las bandas características de absorción en la región de tensión de los grupos OH o *OH-stretching region*..... 183

Figura 4.72. Espectros IRTF de la montmorillonita, nontronita y saponita en los que se muestran las bandas características de absorción en la región de deformación de los grupos OH o <i>OH-bending region</i> .....	183
Figura 4.73. Espectros de IRTF de las muestras de la formación Tobas Blancas atravesada por los sondeos lejanos al domo .....	184
Figura 4.74. Espectros de IRTF de las muestras de la formación Tobas Blancas atravesada por los sondeos lejanos al domo ( <i>OH-bending region</i> ) .....	186
Figura 4.75. Espectros de IRTF de las muestras de la formación Tobas Blancas atravesada por los sondeos cercanos al domo ( <i>OH-stretching region</i> ). B.S.: Nivel Base Surge .....	190
Figura 4.76. Espectros de IRTF de las muestras de la formación Tobas Blancas atravesada por los sondeos cercanos al domo ( <i>OH-bending region</i> ). B.S.: Nivel Base Surge .....	191
Figura 4.77. Espectros de IRTF de las muestras de la formación <i>Mass Flow</i> atravesada por los sondeos lejanos al domo ( <i>OH-stretching region</i> ) .....	193
Figura 4.78. Espectros de IRTF de la región de las muestras de la formación <i>Mass Flow</i> atravesada por los sondeos lejanos al domo ( <i>OH-bending region</i> ).....	195
Figura 4.79. Espectro Mössbauer mostrando los dos parámetros característicos: el desplazamiento isomérico ( $\delta$ ) y el desdoblamiento cuadrupolar ( $\Delta$ ) .....	199
Figura 4.80. Representación sobre el diagrama de Bancroft (1973) y Coey (1974; 1980) de los valores del desplazamiento isomérico ( $\delta$ ) y del desdoblamiento cuadrupolar ( $\Delta$ ) obtenidos a partir de los espectros de las muestras estudiadas. En el cual se representan los rangos de valores para las diferentes especies de Fe en silicatos a partir de datos conocidos en la literatura. Obsérvese que las muestras SE6M19, SE8M6 y SE10M12 presentan dos especies de $\text{Fe}^{3+}$ (VI), uno de ellos con un valor alto de $\Delta$ .....	201
Figura 4.81. Espectros Mössbauer de la muestra MTO-14: <b>a)</b> espectro a temperatura ambiente (300°K); y <b>b)</b> a 16°K. Obsérvese en los dos espectros los dobletes correspondientes al $\text{Fe}^{2+}$ y $\text{Fe}^{3+}$ octaédricos .....	202
Figura 4.82. Espectro Mössbauer de la muestra SE1M7 obtenido a temperatura ambiente (300°K). Obsérvese, al igual que en el espectro de la muestra MTO-14, los dobletes debidos al $\text{Fe}^{2+}$ y $\text{Fe}^{3+}$ octaédricos.....	203
Figura 4.83. Espectro Mössbauer de la muestra SE6M19 obtenido a temperatura ambiente (300°K). Obsérvese la existencia de dos dobletes, uno en rojo y otro, muy intenso, en azul, correspondientes al $\text{Fe}^{3+}$ y $\text{Fe}^{2+}$ octaédricos, respectivamente. Además, se observa otro doblete (en rosa) correspondiente al $\text{Fe}^{3+}$ , cuyo desdoblamiento cuadrupolar es de 1.18 mm/s y que se ha interpretado como correspondiente a $\text{Fe}^{3+}$ en coordinación octaédrica muy distorsionada. Por último, obsérvese la existencia de un sextete (en verde) correspondiente a los óxidos de $\text{Fe}^{3+}$ libres .....	204
Figura 4.84. Espectro Mössbauer obtenido por Beaufort y Meunier (1994) en una muestra de saponita, en el que se observan, por un lado, el doblete intenso correspondiente al $\text{Fe}^{2+}$ , y por otro, el doblete correspondiente al $\text{Fe}^{3+}$ en coordinación octaédrica altamente distorsionada, dado el alto valor del desdoblamiento cuadrupolar (1.09 mm/s). Nótese la similitud entre este espectro y el correspondiente a la muestra SE6M19 aquí estudiada .....	205
Figura 4.85. Espectros Mössbauer de la muestra SE8M6: <b>a)</b> espectro a temperatura ambiente (300°K); y <b>b)</b> a 16°K. Obsérvese en los dos espectros la existencia de dos dobletes, uno en rojo y otro en azul, correspondientes al $\text{Fe}^{3+}$ y $\text{Fe}^{2+}$ octaédricos, respectivamente. Además, se observa otro doblete (en rosa) correspondiente al $\text{Fe}^{3+}$ , cuyo desdoblamiento cuadrupolar es de 1.11 mm/s, y que indica que una parte del $\text{Fe}^{3+}$ está en coordinación octaédrica muy distorsionada.....	206
Figura 4.86. Espectro Mössbauer de la muestra SE10M12 obtenido a temperatura ambiente (300°K). Obsérvese la existencia de dos dobletes, uno en rojo y otro en azul, correspondientes al $\text{Fe}^{3+}$ y $\text{Fe}^{2+}$ octaédricos, respectivamente. Además, se observa otro doblete (en rosa) correspondiente al $\text{Fe}^{3+}$ cuyo desdoblamiento cuadrupolar es de 1.12 mm/s y que se ha interpretado como correspondiente al $\text{Fe}^{3+}$ en coordinación octaédrica muy distorsionada. Además, se observa claramente un sextete (en verde) correspondiente a los óxidos de $\text{Fe}^{3+}$ libres.....	207

Figura 4.87. Representación en el diagrama propuesto por Coey (1980) del desplazamiento isomérico ( $\delta$ ) vs el desdoblamiento cuadrupolar ( $\Delta$ ) asociados al  $\text{Fe}^{3+}$  de las muestras estudiadas. M1 corresponde al campo del  $\text{Fe}^{3+}$  en posición octaédrica *trans*, mientras que M2 al campo del  $\text{Fe}^{3+}$  en posición octaédrica *cis* ..... 209

Figura 4.88. Representación de las posiciones octaédricas en la estructura de los filosilicatos 2:1: **a)** posiciones *cis* y **b)** posiciones *trans*. Los círculos negros representan los grupos OH, M es el sitio ocupado por el catión y V es la posición vacante (Sainz-Díaz *et al.*, 2001)..... 210



## Anexo B

### Lista de Tablas

Tabla 1.1. Clasificación de las esmectitas (Güven, 1988).....	5
Tabla 3.1. Relación de las muestras tomadas sobre los perfiles superficiales, localización y formación litológica a la que pertenecen.....	44
Tabla 3.2. Relación de las muestras tomadas de los testigos de los sondeos situados al NE del domo, profundidad de las mismas y formación litológica a la que pertenecen .....	46
Tabla 3.3. Relación de las muestras tomadas de los testigos de los sondeos situados en la cantera Sur del yacimiento, profundidad de las mismas y formación litológica a la que pertenecen .....	48
Tabla 3.4. Reflexiones y poderes reflectantes utilizados para el análisis mineralógico semicuantitativo, según Schultz (1964) y Barahona (1974).....	53
Tabla 4.1. Relación de la procedencia de las muestras, situación respecto al domo y formaciones litológicas estudiadas .....	63
Tabla 4.2. Composición mineralógica semicuantitativa, determinada por DRX y expresada en %, de la muestra total de las formaciones Tobas Blancas, Biocalcarenitas y Mixta, tomadas en los perfiles superficiales .....	66
Tabla 4.3. Composición mineralógica semicuantitativa, determinada por DRX y expresada en %, de la fracción arcillosa (<2 µm) de las muestras de la formación Tobas Blancas procedentes de los perfiles superficiales .....	67
Tabla 4.4. Composición mineralógica semicuantitativa, determinada por DRX y expresada en %, de la muestra total y de la fracción <2 µm de las muestras de las formaciones Tobas Blancas y <i>Mass Flow</i> lejanas al domo .....	76
Tabla 4.5. Composición mineralógica semicuantitativa, determinada por DRX, de la muestra total y de la fracción <2 µm de las muestras de la formación Tobas Blancas y de los niveles <i>Base Surge</i> cercanos al domo .....	77
Tabla 4.6. Contenido en elementos mayores y menores (%) de las muestras de la formaciones Tobas Blancas, Mixta y Biocalcarenitas (muestra total) .....	126
Tabla 4.7. Contenido en elementos trazas (ppm) de las muestras de la formación Tobas Blancas, Mixta y Biocalcarenitas (muestra total).....	127
Tabla 4.8. Contenido en elementos mayores y traza de las muestras de la formación Tobas Blancas (fracción <2 µm).....	128
Tabla 4.9. Composición química de la fracción carbonatada de las muestras de la formación Mixta, extraída por tratamiento con la solución de Morgan .....	129
Tabla 4.10. Composición química de la fracción carbonatada de las muestras de Biocalcarenitas obtenida con la solución Morgan .....	130
Tabla 4.11. Porcentaje teórico de carbonatos de las muestras de la formación Mixta .....	130
Tabla 4.12. Porcentaje teórico de carbonatos de las muestras de la formación de Biocalcarenitas .....	130

Tabla 4.13. Composición química media y fórmula estructural de las esmectitas de las muestras de la formación Tobas Blancas lejanas al domo .....	131
Tabla 4.14. Composición química media y fórmula estructural de las esmectitas de las muestras de la formación Tobas Blancas cercanas al domo.....	132
Tabla 4.15. Tipos de esmectita identificados en las muestras de la formación Tobas Blancas procedentes de los perfiles lejanos y cercanos al domo de Morrón de Mateo .....	134
Tabla 4.16. Composición química media y fórmula estructural de las esmectitas dioctaédricas de las muestras de la formación Tobas Blancas lejanas al domo .....	141
Tabla 4.17. Composición química media y fórmula estructural de las esmectitas dioctaédricas de las muestras de la formación Tobas Blancas cercanas al domo .....	142
Tabla 4.18. Tipos de esmectitas dioctaédricas identificados en las muestras de la formación Tobas Blancas procedentes de los testigos de sondeos lejanos y cercanos al domo de Morrón de Mateo.....	147
Tabla 4.19. Composición química obtenida mediante MET+EDX y fórmulas estructurales de las esmectitas de composición intermedia entre di y trioctaédricas de las muestras SE3M12, SE8M3 y SE10M12 (cercanas al domo) .....	154
Tabla 4.20. Composición química obtenida mediante MEB+EDX y fórmulas estructurales de las esmectitas de composición intermedia entre di y trioctaédricas de las muestras SE6M10 y SE6M15 (cercanas al domo) .....	156
Tabla 4.21. Composición química media y fórmula estructural de las esmectitas de las muestras procedentes de la formación <i>Mass Flow</i> de los sondeos lejanos al domo .....	161
Tabla 4.22. Composición química media y fórmula estructural de la corrensita de la formación <i>Mass Flow</i> , calculadas sobre la base de $O_{40}(OH)_{20}$ , según Newman y Brown (1987) y Beaufort y Meunier (1994).....	163
Tabla 4.23. Contenidos en Sr y relaciones $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de la fracción carbonatada de las muestras de la formación Mixta y de las Biocalcarenitas, extraída con la solución Morgan (pH 4.5).....	169
Tabla 4.24. Composición isotópica ( $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ ‰ vs PDB) de la calcita y dolomita de las muestras de la formación Mixta y de las Biocalcarenitas .....	171
Tabla 4.25. Composición isotópica ( $\delta^{18}\text{O}$ ‰ vs PDB) y temperaturas de equilibrio de la calcita y dolomita .....	172
Tabla 4.26. Composición isotópica ( $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$ vs SMOW) de la fracción <2 $\mu\text{m}$ de las muestras de la formación Tobas Blancas tomadas sobre los perfiles superficiales.....	176
Tabla 4.27. Parámetros hiperfinos, asignación de las diferentes especies de Fe y de sus concentraciones relativas en las muestras estudiadas.....	200

## Anexo C

### Composición química y fórmula estructural de las esmectitas analizadas por MET+EDX

#### C.1.- Muestras procedentes de los perfiles superficiales

##### MTO-1 (cercano al domo)

Óxidos %	1	2	3	4	5	6	7	8	9
<b>SiO<sub>2</sub></b>	65.74	65.71	63.69	65.44	65.37	63.85	66.11	65.91	65.28
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	13.24	15.04	16.14	15.79	16.18	14.94	15.68	19.41	14.31
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	13.57	9.37	10.40	9.41	9.61	10.96	8.87	4.87	11.34
<b>MgO</b>	5.91	6.97	7.05	6.93	7.00	6.90	6.72	6.76	6.67
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.11	0.83	0.79	0.77	0.35	0.79	0.50	0.83	0.20
<b>CaO</b>	0.79	0.99	0.88	0.67	0.83	1.05	0.87	0.85	1.10
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.63	1.09	1.04	0.98	0.67	1.51	1.25	1.36	1.10
<b>Fórmula estructural en base a O<sub>20</sub> (OH)<sub>4</sub></b>									
<b>Cationes Tetraédricos</b>									
<b>Si</b>	7.97	7.93	7.76	7.88	7.85	7.77	7.94	7.85	7.94
<b>Al</b>	0.03	0.07	0.24	0.12	0.15	0.23	0.06	0.15	0.06
<b>Cationes Octaédricos</b>									
<b>Al</b>	1.86	2.07	2.07	2.13	2.14	1.92	2.16	2.57	1.99
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	1.32	0.91	0.95	0.91	0.93	1.07	0.86	0.47	1.04
<b>Mg</b>	1.07	1.25	1.28	1.24	1.25	1.25	1.20	1.20	1.21
<b>Σ</b>	4.24	4.23	4.31	4.28	4.33	4.24	4.22	4.23	4.23
<b>Carga</b>	0.32	0.56	0.38	0.40	0.29	0.53	0.54	0.48	0.49
<b>% cat. Fe<sup>3+</sup></b>	31.13	21.51	22.04	21.26	21.48	25.24	20.38	11.11	24.59
<b>Cationes Interlaminares</b>									
<b>Ca</b>	0.10	0.13	0.11	0.09	0.11	0.14	0.11	0.11	0.14
<b>K</b>	0.02	0.13	0.12	0.12	0.05	0.12	0.08	0.13	0.03
<b>Na</b>	0.15	0.25	0.25	0.23	0.16	0.36	0.29	0.31	0.26
<b>Carga</b>	0.37	0.64	0.60	0.52	0.42	0.75	0.59	0.66	0.57
<b>% C.T.</b>	8.33	11.13	38.71	22.35	34.77	30.10	9.60	23.47	11.30

**MTO-4 (cercano al domo)**

Óxidos %	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<b>SiO<sub>2</sub></b>	59.68	59.89	60.86	62.68	63.44	61.17	66.36	63.95	63.85	60.25	60.5
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	18.89	17.93	17.18	16.57	9.80	17.67	19.2	15.91	14.94	17.64	14.38
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	7.76	8.95	7.49	8.73	7.40	8.54	4.35	10.96	10.96	8.35	10.73
<b>MgO</b>	9.85	9.77	10.25	9.96	18.1	10.17	7.69	6.64	6.90	12.66	12.0
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.59	0.50	0.42	0.24	0.05	0.22	0.44	0.49	0.79	0.16	0.20
<b>CaO</b>	1.60	1.51	2.21	1.72	0.97	1.03	0.76	0.78	1.05	1.92	1.01
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	1.64	1.44	1.58	0.10	0.00	1.21	1.19	1.27	1.51	0.00	1.27
<b>Fórmula estructural en base a O<sub>20</sub> (OH)<sub>4</sub></b>											
<b>Cationes Tetraédricos</b>											
<b>Si</b>	7.28	7.31	7.42	7.57	7.70	7.44	7.88	7.79	7.77	7.25	7.41
<b>Al</b>	0.72	0.69	0.58	0.43	0.30	0.56	0.12	0.21	0.23	0.75	0.59
<b>Cationes Octaédricos</b>											
<b>Al</b>	1.99	1.89	1.88	1.93	1.11	1.98	2.57	2.07	1.92	1.75	1.48
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	0.76	0.88	0.73	0.85	0.72	0.79	0.39	1.00	1.07	0.81	1.05
<b>Mg</b>	1.79	1.78	1.86	1.79	3.28	1.84	1.36	1.21	1.25	2.27	2.19
<b>Σ</b>	4.54	4.55	4.48	4.57	5.10	4.60	4.32	4.28	4.24	4.83	4.73
<b>Carga</b>	0.17	0.13	0.45	0.08	-0.05	0.01	0.40	0.37	0.53	0.22	0.03
<b>% cat. Fe<sup>3+</sup></b>	16.74	19.34	16.29	18.60	14.11	17.17	9.03	23.36	25.24	16.77	22.20
<b>Cationes Interlaminares</b>											
<b>Ca</b>	0.21	0.20	0.29	0.22	0.13	0.13	0.10	0.10	0.14	0.25	0.13
<b>Na</b>	0.39	0.34	0.37	0.02	0.00	0.29	0.27	0.30	0.36	0.00	0.30
<b>K</b>	0.09	0.08	0.07	0.04	0.01	0.03	0.07	0.08	0.12	0.02	0.03
<b>Carga</b>	0.83	0.90	1.02	0.51	0.25	0.59	0.53	0.58	0.75	0.52	0.60
<b>% C.T.</b>	80.90	84.15	56.31	84.31	100	98.24	23.08	37.5	30.26	77.32	95.16

**MTO-7 (cercano al domo)**

Óxidos %	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<b>SiO<sub>2</sub></b>	65.61	65.58	66.39	60.65	65.52	64.45	65.12	60.65	64.95	66.50
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	15.27	15.88	15.45	18.72	16.03	15.51	14.89	18.72	15.14	15.61
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	7.79	7.80	8.38	8.45	6.80	8.34	7.26	8.45	8.07	7.53
<b>MgO</b>	8.28	8.14	7.88	8.10	8.29	9.23	9.76	8.13	9.71	8.24
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.24	0.31	0.24	0.00	0.00	0.00	2.20	0.00	0.00	0.00
<b>CaO</b>	1.64	1.92	1.66	2.23	1.75	2.47	0.00	2.23	2.13	2.12
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.00	0.37	0.00	1.80	1.33	0.00	0.78	1.82	0.00	0.00
<b>Fórmula estructural en base a O<sub>20</sub> (OH)<sub>4</sub></b>										
<b>Cationes Tetraédricos</b>										
<b>Si</b>	7.75	7.87	7.94	7.38	7.87	7.76	7.87	7.38	7.80	7.94
<b>Al</b>	0.25	0.13	0.06	0.62	0.13	0.24	0.13	0.62	0.20	0.06
<b>Cationes Octaédricos</b>										
<b>Al</b>	1.96	2.11	2.12	2.07	2.14	1.96	1.99	2.06	1.95	2.14
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	0.75	0.75	0.80	0.83	0.66	0.81	0.70	0.82	0.78	0.72
<b>Mg</b>	1.50	1.46	1.41	1.47	1.48	1.66	1.76	1.47	1.74	1.47
<b>Σ</b>	4.20	4.32	4.33	4.36	4.28	4.42	4.46	4.36	4.46	4.33
<b>Carga</b>	0.87	0.50	0.42	0.36	0.64	0.37	0.41	0.42	0.33	0.48
<b>% cat. Fe<sup>3+</sup></b>	17.86	17.36	18.48	19.04	15.42	18.33	15.70	18.81	17.49	16.63
<b>Cationes Interlaminares</b>										
<b>Ca</b>	0.31	0.25	0.00	0.29	0.23	0.32	0.00	0.00	0.27	0.27
<b>Na</b>	0.41	0.09	0.21	0.42	0.31	0.00	0.18	0.29	0.00	0.00
<b>K</b>	0.10	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.34	0.43	0.00	0.00
<b>Carga</b>	1.13	0.63	0.46	1.06	0.76	0.64	0.52	1.02	0.55	0.54
<b>% C.T.</b>	22.17	21.06	12.16	63.26	16.71	39.34	24.68	60.92	37.73	10.74

**MTO-18 (cercano al domo)**

<b>Óxidos (%)</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	61.48	63.02	64.23	55.45	63.74	64.86	63.94	62.86	65.45
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	14.69	14.02	15.71	10.06	14.96	15.15	14.97	14.86	16.90
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	9.46	8.87	8.57	13.09	7.95	8.63	8.81	9.28	6.45
<b>MgO</b>	10.49	10.74	8.07	18.47	11.34	9.11	8.99	9.50	8.13
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.42	0.30	0.13	0.16	0.73	0.25	0.90	0.95	0.58
<b>CaO</b>	1.97	3.04	2.18	1.78	1.28	1.59	1.95	1.94	2.16
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	1.48	0.00	1.11	0.98	0.00	0.41	0.45	0.63	0.34
<b>Fórmula estructural en base a O<sub>20</sub> (OH)<sub>4</sub></b>									
<b>Cationes Tetraédricos</b>									
<b>Si</b>	7.52	7.66	7.76	6.97	7.69	7.81	7.75	7.66	7.84
<b>Al</b>	0.48	0.34	0.24	1.03	0.31	0.19	0.25	0.34	0.16
<b>Σ</b>	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
<b>Cationes Octaédricos</b>									
<b>Al</b>	1.64	1.67	2.00	0.46	1.82	1.96	1.89	1.79	2.23
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	0.93	0.87	0.83	1.32	0.77	0.83	0.86	0.91	0.62
<b>Mg</b>	1.91	1.95	1.45	3.46	2.04	1.63	1.62	1.73	1.45
<b>Σ</b>	4.49	4.48	4.28	5.25	4.63	4.43	4.37	4.42	4.30
<b>Carga</b>	0.47	0.48	0.61	-0.26	0.37	0.51	0.44	0.55	0.47
<b>% cat. Fe<sup>3+</sup></b>	20.71	19.42	19.39	16.63	18.74	19.68	20.59	14.42	20.71
<b>Cationes Interlaminares</b>									
<b>Ca</b>	0.26	0.40	0.28	0.24	0.17	0.21	0.25	0.25	0.28
<b>Na</b>	0.35	0.00	0.26	0.24	0.00	0.10	0.10	0.14	0.08
<b>K</b>	0.07	0.05	0.02	0.03	0.11	0.04	0.14	0.15	0.09
<b>Carga</b>	0.93	0.83	0.84	0.74	0.44	0.54	0.74	0.79	0.72
<b>%C.T.</b>	51.20	40.79	28.47	79.84	45.59	27.14	36.17	38.20	25.40

**MTO-10 (lejano al domo)**

<b>Óxidos %</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	66.90	65.97	65.15	64.03	65.85	66.26	67.00	67.22	62.18
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	18.70	19.45	19.34	17.78	18.86	18.98	16.50	18.00	19.46
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	5.65	5.39	5.42	7.44	5.97	6.09	5.80	5.65	6.76
<b>MgO</b>	7.61	7.27	7.99	8.36	7.73	7.30	7.61	7.61	8.22
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.85	0.33	0.33	0.75	0.33	0.37	0.35	1.04	0.51
<b>CaO</b>	0.20	1.46	1.78	1.43	1.18	1.34	2.41	0.49	1.17
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.10	0.13	0.00	0.21	0.08	0.00	0.33	0.00	1.70
<b>Fórmula estructural en base a O<sub>20</sub> (OH)<sub>4</sub></b>									
<b>Cationes Tetraédricos</b>									
<b>Si</b>	7.92	7.82	7.75	7.69	7.82	7.85	7.98	7.97	7.50
<b>Al</b>	0.08	0.18	0.25	0.31	0.18	0.15	0.02	0.03	0.50
<b>Cationes Octaédricos</b>									
<b>Al</b>	2.51	2.54	2.46	2.21	2.46	2.51	2.30	2.48	2.27
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	0.53	0.51	0.52	0.72	0.57	0.58	0.55	0.54	0.65
<b>Mg</b>	1.33	1.28	1.42	1.50	1.37	1.29	1.35	1.34	1.48
<b>Σ</b>	4.37	4.34	4.39	4.42	4.39	4.38	4.21	4.36	4.40
<b>Carga</b>	0.22	0.29	0.22	0.21	0.17	0.15	0.75	0.26	0.28
<b>% Cat. Fe<sup>3+</sup></b>	12..13	11.75	11.85	16.29	12.98	13.24	13.06	12.39	14.77
<b>Cationes Interlaminares</b>									
<b>Ca</b>	0.05	0.19	0.23	0.18	0.15	0.13	0.31	0.06	0.15
<b>Na</b>	0.05	0.03	0.00	0.05	0.02	0.00	0.08	0.00	0.40
<b>K</b>	0.16	0.05	0.04	0.12	0.05	0.08	0.05	0.16	0.08
<b>Carga</b>	0.30	0.45	0.50	0.53	0.37	0.31	0.74	0.28	0.78
<b>% C.T.</b>	27.66	39.60	50.84	58.05	49.19	46.99	2.16	11.40	64.25

**MTO-11A \* (lejano al domo)**

<b>Óxidos (%)</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	64.50	64.82	66.68	66.76	67.20	66.01	65.78	66.42	65.87	67.13
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	19.83	19.44	17.23	19.09	18.25	18.51	18.41	16.65	18.47	17.29
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	4.71	5.38	5.73	4.59	4.41	4.88	4.98	6.17	4.87	5.31
<b>MgO</b>	6.88	6.68	7.09	6.65	6.31	6.80	7.25	7.00	6.79	6.86
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.56	0.54	0.61	0.71	0.55	0.66	0.86	0.45	0.66	0.82
<b>CaO</b>	0.92	0.79	1.08	1.09	1.19	0.98	0.56	1.11	0.98	1.35
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	2.50	2.35	1.58	1.11	2.14	2.15	2.15	2.19	2.35	1.23
<b>Fórmula estructural en base a O<sub>20</sub> (OH)<sub>4</sub></b>										
<b>Cationes Interlaminares</b>										
<b>Si</b>	7.72	7.75	7.96	7.92	7.99	7.88	7.86	7.95	7.87	8.00
<b>Al</b>	0.28	0.25	0.04	0.08	0.01	0.12	0.14	0.05	0.13	0.00
<b>Cationes Interlaminares</b>										
<b>Al</b>	2.52	2.49	2.38	2.59	2.54	2.48	2.45	2.30	2.47	2.43
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	0.45	0.52	0.55	0.44	0.42	0.47	0.48	0.59	0.47	0.51
<b>Mg</b>	1.23	1.19	1.26	1.18	1.12	1.21	1.29	1.25	1.21	1.22
<b>Σ</b>	4.20	4.20	4.19	4.21	4.08	4.16	4.22	4.15	4.15	4.16
<b>Carga</b>	0.63	0.59	0.69	0.55	0.68	0.73	0.63	0.83	0.76	0.74
<b>% Cat. Fe<sup>3+</sup></b>	10.71	12.38	13.13	10.45	10.29	11.30	11.37	14.22	11.33	12.26
<b>Cationes Interlaminares</b>										
<b>Ca</b>	0.12	0.10	0.14	0.14	0.15	0.13	0.07	0.14	0.13	0.17
<b>Na</b>	0.58	0.54	0.37	0.25	0.49	0.50	0.50	0.51	0.54	0.29
<b>K</b>	0.09	0.08	0.09	0.11	0.08	0.10	0.13	0.07	0.10	0.13
<b>Carga</b>	0.90	0.83	0.75	0.64	0.88	0.85	0.77	0.86	0.90	0.75
<b>% C.T.</b>	30.83	29.70	5.72	12.30	1.41	14.31	18.26	5.55	14.42	0.07

\*Muestra tratada con hexametáfosfato-Na para su dispersión (La cantidad de Na intercambiable es mayor que en las esmectitas de otras muestras).



**MTO-14 (lejano al domo)**

Óxidos (%)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<b>SiO<sub>2</sub></b>	66.77	67.15	67.09	66.21	65.92	66.36	66.83	67.29	68.00	67.75
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	18.20	18.90	17.97	19.20	19.96	18.79	18.38	19.06	18.80	20.36
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	4.66	4.37	4.81	4.59	4.47	4.36	4.40	4.66	5.04	4.40
<b>MgO</b>	8.08	6.80	7.35	7.75	7.04	7.20	7.17	7.59	7.26	6.98
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.42	0.35	0.18	0.18	0.48	0.00	0.54	1.16	0.00	0.51
<b>CaO</b>	0.00	2.00	0.74	0.59	1.01	0.95	0.72	0.24	0.46	0.00
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	1.87	0.52	1.85	1.47	1.12	2.34	1.96	0.00	0.44	0.00
<b>Fórmula estructural en base a O<sub>20</sub> (OH)<sub>4</sub></b>										
<b>Cationes Tetraédricos</b>										
<b>Si</b>	7.92	7.94	7.96	7.85	7.82	7.88	7.94	7.95	8.00	7.95
<b>Al</b>	0.08	0.06	0.04	0.15	0.18	0.12	0.06	0.05	0.00	0.05
<b>Cationes Octaédricos</b>										
<b>Al</b>	2.47	2.58	2.47	2.53	2.61	2.51	2.51	2.60	2.60	2.76
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	0.44	0.41	0.46	0.44	0.43	0.40	0.42	0.44	0.48	0.41
<b>Mg</b>	1.43	1.20	1.30	1.37	1.24	1.26	1.27	1.34	1.27	1.22
<b>Σ</b>	4.34	4.19	4.23	4.34	4.28	4.17	4.20	4.38	4.35	4.40
<b>Carga</b>	0.41	0.63	0.61	0.35	0.40	0.75	0.67	0.2	0.22	0.05
<b>% Cat. Fe<sup>3+</sup></b>	10.14	9.79	10.87	10.14	10.05	10.00	10.00	10.05	11.03	9.32
<b>Cationes Interlaminares</b>										
<b>Ca</b>	0.00	0.25	0.09	0.07	0.13	0.12	0.09	0.03	0.06	0.00
<b>Na</b>	0.43	0.12	0.43	0.34	0.26	0.54	0.45	0.00	0.10	0.00
<b>K</b>	0.06	0.05	0.03	0.03	0.07	0.00	0.08	0.17	0.00	0.08
<b>Carga</b>	0.49	0.68	0.64	0.51	0.58	0.78	0.72	0.24	0.21	0.07
<b>% C.T.</b>	16.03	8.35	6.06	29.87	31.31	15.04	8.27	20.91	0.90	73.59

## C.2.- Muestras procedentes de los testigos de sondeos

### C.2.1.- Formación Tobas Blancas

#### S2M10 (lejano al domo)

Óxidos %	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO <sub>2</sub>	66.28	65.85	67.18	66.44	66.03	66.41	65.88	67.81	67.35	66.39
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.68	20.03	19.74	20.11	19.58	19.44	19.64	19.05	19.09	18.87
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.39	4.28	3.91	4.23	5.24	4.34	5.36	4.10	4.36	5.56
MgO	7.08	7.24	6.83	6.08	7.12	7.24	6.89	6.73	6.63	6.64
K <sub>2</sub> O	0.48	0.45	0.51	0.45	0.32	0.54	0.45	0.43	0.4	0.41
CaO	1.23	1.34	1.14	1.53	1.12	1.23	1.17	1.23	1.43	1.26
Na <sub>2</sub> O	0.75	0.70	0.55	0.99	0.48	0.70	0.45	0.43	0.57	0.74
Fórmula estructural en base a O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>										
Cationes Tetraédricos										
Si	7.90	7.83	7.95	7.90	7.85	7.89	7.84	8.00	7.98	7.91
Al <sup>IV</sup>	0.10	0.17	0.05	0.10	0.15	0.11	0.16	0.00	0.02	0.09
Cationes Tetraédricos										
Al <sup>VI</sup>	2.52	2.63	2.70	2.71	2.59	2.61	2.60	2.68	2.65	2.56
Fe <sup>3+</sup>	0.48	0.38	0.35	0.38	0.47	0.39	0.48	0.36	0.39	0.50
Mg	1.26	1.28	1.20	1.08	1.26	1.28	1.22	1.19	1.17	1.18
Σ	4.27	4.30	4.25	4.17	4.32	4.28	4.30	4.23	4.21	4.24
Carga	0.46	0.40	0.44	0.58	0.29	0.44	0.32	0.50	0.54	0.47
% Cat. Fe <sup>3+</sup>	11.24	8.84	8.24	9.11	10.88	9.11	11.16	8.51	9.26	11.79
Cationes Tetraédricos										
Ca	0.16	0.17	0.14	0.19	0.14	0.16	0.15	0.16	0.18	0.16
K	0.07	0.07	0.08	0.07	0.05	0.08	0.07	0.06	0.06	0.06
Na	0.17	0.16	0.13	0.23	0.11	0.16	0.10	0.10	0.13	0.17
Carga	0.56	0.57	0.49	0.69	0.44	0.56	0.47	0.48	0.55	0.55
% C.T.	17.82	30.02	10.17	14.69	33.77	19.83	33.67	0.00	3.58	16.19

**S3M10 (lejano al domo)**

Óxidos %	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<b>SiO<sub>2</sub></b>	67.45	65.07	67.42	67.64	65.30	66.54	63.73	67.84	65.55	65.86	65.73
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	18.4	18.71	19.92	18.13	19.08	19.38	16.49	17.57	18.43	20.01	18.12
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	5.02	5.58	3.65	4.37	5.47	4.26	7.93	4.59	5.01	4.45	7.49
<b>MgO</b>	5.95	6.29	6.4	6.48	6.40	7.11	9.41	6.96	7.57	6.68	5.68
<b>K<sub>2</sub>O</b>	2.01	1.06	1.76	2.22	1.45	0.74	0.91	1.89	2.32	0.87	0.52
<b>CaO</b>	1.18	2.16	0.86	1.15	0.88	1.20	1.53	1.15	1.13	1.09	1.05
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.00	1.13	0.00	0.00	1.44	0.78	0.00	0.00	0.00	1.08	1.41
<b>Fórmula estructural en base a O<sub>20</sub> (OH)<sub>4</sub></b>											
<b>Cationes Tetraédricos</b>											
<b>Si</b>	8.04	7.82	7.99	8.00	7.84	7.90	7.71	8.00	7.87	7.84	7.89
<b>Al<sup>IV</sup></b>	0.04	0.18	0.01	0.06	0.16	0.10	0.29	0.08	0.13	0.16	0.11
<b>Cationes Octaédricos</b>											
<b>Al<sup>VI</sup></b>	2.59	2.48	2.77	2.61	2.54	2.61	2.06	2.55	2.47	2.65	2.46
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	0.45	0.50	0.33	0.39	0.49	0.38	0.72	0.41	0.45	0.40	0.68
<b>Mg</b>	1.06	1.13	1.13	1.15	1.14	1.26	1.70	1.23	1.35	1.18	1.02
<b>Σ</b>	4.10	4.11	4.22	4.15	4.17	4.26	4.49	4.19	4.28	4.22	4.15
<b>Carga</b>	0.76	0.47	0.70	0.24	0.67	0.52	0.80	0.63	0.49	0.51	0.56
<b>% Cat. Fe<sup>3+</sup></b>	10.98	12.17	7.82	9.40	11.75	8.92	16.04	9.79	10.51	9.48	16.39
<b>Cationes Interlaminares</b>											
<b>Ca</b>	0.15	0.28	0.11	0.15	0.11	0.15	0.20	0.15	0.15	0.14	0.14
<b>K</b>	0.31	0.16	0.27	0.34	0.22	0.11	0.14	0.29	0.36	0.13	0.08
<b>Na</b>	0.00	0.26	0.00	0.00	0.33	0.18	0.00	0.00	0.00	0.25	0.33
<b>Carga</b>	0.61	0.98	0.48	0.63	0.78	0.60	0.54	0.58	0.65	0.66	0.68
<b>% C.T.</b>	0.00	27.79	1.42	0.00	19.28	16.12	26.61	0.00	20.80	23.98	16.37

**S3M11 (lejano al domo)**

<b>Óxidos %</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	67.89	67.47	67.86	67.06	66.16	64.62
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	18.25	19.44	18.42	20.02	17.91	16.69
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3.95	3.8	4.87	3.64	6.49	8.66
<b>MgO</b>	8.06	6.7	7.29	7.29	7.6	8.24
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.99	1.36	0.41	0.74	0.95	0.87
<b>CaO</b>	0.87	1.24	1.16	1.24	0.89	0.92
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>Fórmula estructural en base a O<sub>20</sub> (OH)<sub>4</sub></b>						
<b>Cationes Tetraédricos</b>						
<b>Si</b>	8.00	7.99	8.00	7.92	7.90	7.80
<b>Al<sup>IV</sup></b>	0.00	0.01	0.00	0.08	0.10	0.20
<b>Cationes Octaédricos</b>						
<b>Al<sup>VI</sup></b>	2.57	2.70	2.59	2.71	2.42	2.17
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	0.35	0.34	0.43	0.32	0.58	0.75
<b>Mg</b>	1.42	1.18	1.28	1.28	1.35	1.48
<b>Σ</b>	4.34	4.22	4.30	4.31	4.36	4.40
<b>Carga</b>	0.40	0.51	0.38	0.35	0.28	0.16
<b>% Cat. Fe<sup>3+</sup></b>	8.06	8.06	10.00	7.42	13.30	16.80
<b>Cationes Interlaminares</b>						
<b>Ca</b>	0.11	0.16	0.15	0.16	0.11	0.12
<b>K</b>	0.15	0.21	0.06	0.11	0.14	0.13
<b>Na</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>Carga</b>	0.37	0.53	0.36	0.43	0.36	0.37
<b>% C.T.</b>	0.00	1.92	0.00	18.60	26.65	55.56

**S4M4 (lejano al domo)**

Óxidos %	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<b>SiO<sub>2</sub></b>	65.38	66.94	66.64	65.17	66.06	66.08	64.87	66.4	66.61	65.82
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	18.64	19.5	18.76	19.00	18.87	18.51	19.49	20.67	20.09	19.2
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	6.51	6.04	5.90	5.96	5.81	6.23	5.29	4.09	4.57	5.65
<b>MgO</b>	7.22	6.02	6.55	7.64	7.13	6.86	7.62	6.79	6.85	6.58
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.35	0.3	0.2	0.22	0.31	0.34	0.31	0.65	0.18	0.34
<b>CaO</b>	0.77	0.57	1.35	0.96	1.04	1.14	1.07	0.86	1.03	1.15
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.82	0.64	0.63	0.80	0.65	0.87	1.16	0.47	0.53	1.12
<b>Fórmula estructural en base a O<sub>20</sub> (OH)<sub>4</sub></b>										
<b>Cationes Tetraédricos</b>										
<b>Si</b>	7.83	7.94	7.92	7.79	7.87	7.88	7.76	7.86	7.89	7.86
<b>Al<sup>IV</sup></b>	0.17	0.06	0.08	0.21	0.13	0.12	0.24	0.14	0.11	0.14
<b>Cationes Octaédricos</b>										
<b>Al<sup>VI</sup></b>	2.46	2.66	2.55	2.47	2.52	2.49	2.50	2.74	2.69	2.56
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	0.59	0.54	0.53	0.59	0.52	0.56	0.56	0.36	0.41	0.51
<b>Mg</b>	1.29	1.06	1.16	1.36	1.27	1.22	1.22	1.20	1.21	1.17
<b>Σ</b>	4.34	4.26	4.24	4.37	4.31	4.26	4.34	4.30	4.31	4.24
<b>Carga</b>	0.27	0.28	0.44	0.10	0.34	0.41	0.38	0.3	0.28	0.45
<b>% Cat. Fe<sup>3+</sup></b>	13.59	12.68	12.50	13.35	12.06	13.15	13.08	8.37	9.51	12.03
<b>Cationes Interlaminares</b>										
<b>Ca</b>	0.10	0.07	0.17	0.12	0.13	0.15	0.14	0.11	0.13	0.15
<b>K</b>	0.05	0.05	0.03	0.03	0.05	0.05	0.05	0.10	0.03	0.05
<b>Na</b>	0.19	0.15	0.15	0.19	0.15	0.20	0.27	0.11	0.12	0.26
<b>Carga</b>	0.44	0.34	0.52	0.46	0.46	0.54	0.59	0.42	0.41	0.60
<b>% C. T.</b>	38.64	17.65	15.38	67.74	27.66	22.64	38.71	31.82	28.21	23.73

SE1M7 (cercano al domo)

Óxidos (%)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SiO <sub>2</sub>	61.28	61.29	61.79	63.26	63.7	61.67	62.17	61.33	64.31	65.01	64.94	59.77
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.57	18.08	19.09	19.09	18.69	17.9	17.76	17.50	17.37	18.63	19.31	17.39
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.41	9.62	8.61	8.76	8.42	10.82	10.35	12.34	9.43	8.17	7.39	11.42
MgO	7.09	6.86	6.91	6.35	6.57	7.69	6.60	6.20	6.55	6.10	5.99	9.27
K <sub>2</sub> O	0.55	0.69	0.60	0.41	0.64	0.25	0.62	0.46	0.49	0.65	1.26	0.19
CaO	1.06	1.51	0.80	0.86	0.85	1.14	1.04	0.81	0.87	0.89	0.27	0.66
Na <sub>2</sub> O	1.04	1.95	2.20	1.27	1.14	0.54	1.46	1.36	0.98	0.54	0.84	1.30
Fórmula estructural en base a O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>												
Cationes Tetraédricos												
Si	7.48	7.51	7.52	7.65	7.69	7.51	7.59	7.53	7.78	7.81	7.80	7.34
Al <sup>IV</sup>	0.52	0.49	0.48	0.35	0.31	0.49	0.41	0.47	0.22	0.19	0.20	0.66
Cationes Octaédricos												
Al <sup>VI</sup>	2.15	2.12	2.26	2.37	2.35	2.08	2.15	2.06	2.26	2.45	2.53	1.86
Fe <sup>3+</sup>	0.96	0.89	0.79	0.80	0.77	0.99	0.95	1.14	0.86	0.74	0.67	1.06
Mg	1.29	1.25	1.25	1.14	1.18	1.40	1.20	1.13	1.18	1.09	1.07	1.70
Σ	4.40	4.26	4.3	4.31	4.30	4.47	4.30	4.33	4.30	4.28	4.27	4.62
Carga	0.09	0.47	0.35	0.21	0.28	0.01	0.30	0.14	0.28	0.25	0.26	-0.16
%Cat. Fe <sup>3+</sup>	21.82	20.89	18.37	18.56	17.91	22.15	22.09	26.33	20.00	17.29	15.69	22.94
Cationes Interlaminares												
Ca	0.14	0.20	0.10	0.11	0.11	0.15	0.14	0.11	0.11	0.11	0.03	0.09
K	0.09	0.11	0.09	0.06	0.10	0.04	0.1	0.07	0.08	0.10	0.19	0.03
Na	0.25	0.46	0.52	0.30	0.27	0.13	0.35	0.32	0.23	0.13	0.20	0.31
Carga	0.62	0.97	0.81	0.58	0.59	0.47	0.73	0.61	0.53	0.45	0.45	0.52
% C.T.	85.25	51.04	57.83	62.50	52.54	98.00	57.75	77.05	44.00	43.18	43.48	80.49

SE1M16 (cercano al domo)

Óxidos %	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO <sub>2</sub>	66.73	67.47	67.83	66.05	66.19	66.62	67.04	66.49	68.33	68.37
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.64	19.41	18.69	18.05	20.24	18.08	19.01	20.30	19.87	19.63
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.80	5.59	5.64	7.15	6.69	6.61	6.23	6.31	5.00	5.42
MgO	6.04	5.84	6.49	6.93	5.18	6.27	6.48	5.29	5.10	5.25
K <sub>2</sub> O	0.51	0.45	0.41	0.53	0.39	0.97	0.21	0.46	0.21	0.12
CaO	1.14	1.24	0.95	1.29	1.31	1.44	1.02	1.15	1.50	1.22
Na <sub>2</sub> O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TiO <sub>2</sub>	0.14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fórmula estructural en base a O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>										
Cationes Tetraédricos										
Si	7.91	7.99	8.00	7.89	7.87	7.96	7.95	7.89	8.00	8.00
Al <sup>IV</sup>	0.09	0.01	0.00	0.11	0.13	0.04	0.05	0.11	0.00	0.00
Cationes Octaédricos										
Al <sup>VI</sup>	2.66	2.70	2.60	2.43	2.71	2.50	2.61	2.73	2.76	2.72
Fe <sup>3+</sup>	0.52	0.50	0.50	0.64	0.60	0.59	0.56	0.56	0.44	0.48
Mg	1.07	1.03	1.14	1.23	0.92	1.12	1.15	0.94	0.90	0.92
Ti	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Σ	4.26	4.23	4.24	4.30	4.23	4.21	4.32	4.23	4.12	4.12
Carga	0.32	0.34	0.42	0.33	0.23	0.49	0.19	0.25	0.60	0.56
%Cat. Fe <sup>3+</sup>	12.21	11.82	11.79	14.88	14.18	14.01	12.96	13.24	10.68	11.65
Cationes Interlaminares										
Ca	0.14	0.16	0.12	0.16	0.17	0.18	0.13	0.15	0.19	0.15
K	0.08	0.07	0.06	0.08	0.06	0.15	0.03	0.07	0.03	0.02
Carga	0.40	0.39	0.30	0.40	0.40	0.51	0.29	0.37	0.22	0.32
% C.T.	21.95	2.86	0.00	25.00	36.11	7.55	20.83	30.56	0.00	0.00

SE3M12 (cercano al domo)

Óxidos %	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO <sub>2</sub>	66.85	68.34	67.37	66.22	66.81	67.09	66.6	67.51	68.05	67.83	65.57
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.74	19.48	18.29	18.75	17.87	18.05	18.9	18.37	19.54	18.51	16.62
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.57	4.32	5.00	5.46	5.24	5.67	5.02	4.98	4.64	5.47	6.81
MgO	6.78	6.54	7.00	6.95	7.36	6.89	6.57	6.71	6.06	7.16	8.35
K <sub>2</sub> O	0.37	0.11	0.28	0.36	0.36	0.16	1.24	0.21	0.39	0.15	0.20
CaO	1.07	0.8	1.00	0.94	1.38	1.25	1.01	1.63	0.96	0.84	1.11
Na <sub>2</sub> O	0.39	0.18	1.07	1.18	0.93	0.98	0.67	0.43	0.24	0.04	1.25
TiO <sub>2</sub>	0.23	0.23	0.00	0.15	0.06	0.00	0.00	0.15	0.11	0.00	0.10
Fórmula estructural en base a O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>											
Cationes Tetraédricos											
Si	7.91	8.00	7.99	7.89	7.95	7.98	7.94	8.00	8.00	8.00	7.87
Al <sup>IV</sup>	0.09	0.00	0.01	0.11	0.05	0.02	0.06	0.00	0.00	0.00	0.13
Cationes Octaédricos											
Al <sup>VI</sup>	2.66	2.73	2.55	2.52	2.46	2.51	2.59	2.57	2.74	2.59	2.22
Fe <sup>3+</sup>	0.41	0.38	0.45	0.49	0.47	0.51	0.45	0.44	0.41	0.49	0.61
Mg	1.19	1.15	1.24	1.23	1.31	1.22	1.17	1.19	1.06	1.26	1.49
Ti	0.02	0.02	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01
Σ	4.26	4.26	4.24	4.24	4.24	4.24	4.21	4.2	4.21	4.34	4.32
Carga	0.41	0.37	0.52	0.51	0.59	0.5	0.54	0.59	0.43	0.24	0.53
%Cat. Fe <sup>3+</sup>	9.62	8.92	10.61	11.56	11.08	12.03	10.69	10.48	9.74	11.29	14.12
Cationes Interlaminares											
Ca	0.14	0.10	0.13	0.12	0.18	0.16	0.13	0.21	0.12	0.11	0.14
K	0.06	0.02	0.04	0.05	0.06	0.02	0.19	0.03	0.06	0.02	0.03
Na	0.09	0.04	0.25	0.27	0.21	0.23	0.16	0.10	0.06	0.01	0.29
Carga	0.51	0.34	0.55	0.60	0.63	0.61	0.61	0.59	0.40	0.25	0.64
% C.T.	18.00	0.00	1.89	17.74	7.81	3.85	10.00	0.00	0.00	0.00	19.70



**SE3M26 (cercano al domo)**

<b>Óxidos%</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	62.59	64.69	64.01	65.11	65.76	66.68	63.92	66.05	64.61	65.8	65.25	64.19
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	18.98	19.5	18.25	19.9	18.33	20.64	19.00	20.22	19.86	20.25	20.45	17.37
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	7.45	5.34	6.49	5.12	6.47	4.77	5.35	4.96	5.98	5.20	5.36	7.92
<b>MgO</b>	7.95	6.88	8.27	6.84	7.90	6.31	6.56	6.61	6.37	6.45	6.03	8.48
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.31	1.18	0.30	0.45	0.18	0.76	0.55	0.12	0.38	0.48	0.68	0.21
<b>CaO</b>	0.80	1.27	1.05	0.82	0.81	0.66	2.65	1.41	1.74	0.96	1.22	0.83
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	1.87	1.02	1.64	1.70	0.43	0.14	1.88	0.65	0.81	0.87	0.81	0.87
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.04	0.12	0.00	0.05	0.13	0.05	0.08	0.00	0.25	0.00	0.20	0.13
<b>Fórmula estructural en base a O<sub>20</sub> (OH)<sub>4</sub></b>												
<b>Cationes Tetraédricos</b>												
<b>Si</b>	7.57	7.76	7.7	7.77	7.84	7.89	7.71	7.83	7.73	7.82	7.78	7.73
<b>Al<sup>IV</sup></b>	0.43	0.24	0.30	0.23	0.16	0.11	0.29	0.17	0.27	0.18	0.22	0.27
<b>Cationes Octaédricos</b>												
<b>Al<sup>VI</sup></b>	2.27	2.52	2.29	2.57	2.42	2.77	2.41	2.66	2.53	2.66	2.65	2.19
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	0.68	0.48	0.59	0.46	0.58	0.42	0.49	0.44	0.54	0.47	0.48	0.72
<b>Mg</b>	1.43	1.23	1.48	1.22	1.4	1.11	1.18	1.17	1.14	1.14	1.07	1.52
<b>Ti</b>	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.02	0.01
<b>Σ</b>	4.38	4.23	4.36	4.25	4.40	4.30	4.08	4.27	4.21	4.27	4.20	4.43
<b>Carga</b>	0.29	0.54	0.40	0.47	0.20	0.21	0.94	0.36	0.51	0.33	0.47	0.23
<b>%Cat. Fe<sup>3+</sup></b>	15.53	11.35	13.53	10.82	13.18	9.77	12.01	10.30	12.83	11.01	11.43	16.25
<b>Cationes Interlaminares</b>												
<b>Ca</b>	0.1	0.16	0.14	0.10	0.10	0.08	0.34	0.18	0.22	0.12	0.16	0.11
<b>K</b>	0.07	0.06	0.02	0.08	0.11	0.03	0.07	0.05	0.18	0.05	0.09	0.03
<b>Na</b>	0.20	0.19	0.15	0.44	0.03	0.10	0.39	0.38	0.24	0.44	0.50	0.20
<b>Carga</b>	0.63	1.05	0.45	0.92	0.86	0.49	1.14	0.79	0.86	0.73	0.91	0.97
<b>% C.T.</b>	59.72	30.77	42.86	32.86	44.44	34.38	23.58	32.08	34.62	35.29	31.88	54.00

**SE6M4 (cercano al domo)**

Óxidos %	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<b>SiO<sub>2</sub></b>	67.29	67.48	66.46	66.82	67.47	65.96	66.36	67.2	67.59	65.54	66.32
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	19.89	19.43	18.61	18.09	19.19	19.87	20.04	19.27	19.07	19.59	19.53
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	5.65	5.43	6.44	7.57	5.23	5.71	5.81	6.51	6.09	6.09	6.30
<b>MgO</b>	5.53	5.77	6.42	5.92	5.19	6.86	6.00	4.90	5.53	6.37	6.18
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.22	0.39	0.63	0.36	0.87	0.62	0.44	0.53	0.40	1.00	0.38
<b>CaO</b>	1.12	1.26	1.04	0.86	1.00	0.99	1.14	1.26	1.05	1.09	1.04
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.29	0.23	0.40	0.37	0.33	0.00	0.21	0.33	0.27	0.32	0.26
<b>Fórmula estructural en base a O<sub>20</sub> (OH)<sub>4</sub></b>											
<b>Cationes Tetraédricos</b>											
<b>Si</b>	7.95	7.98	7.91	7.96	7.99	7.84	7.87	7.98	8.00	7.82	7.88
<b>Al<sup>IV</sup></b>	0.05	0.02	0.09	0.04	0.01	0.16	0.13	0.02	0.00	0.18	0.12
<b>Cationes Octaédricos</b>											
<b>Al<sup>VI</sup></b>	2.72	2.69	2.52	2.5	2.67	2.62	2.67	2.68	2.66	2.57	2.61
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	0.50	0.48	0.58	0.68	0.47	0.51	0.52	0.58	0.54	0.55	0.56
<b>Mg</b>	0.97	1.02	1.14	1.05	1.04	1.22	1.06	0.87	0.98	1.13	1.09
<b>Ti</b>	0.03	0.02	0.04	0.03	0.03	0.00	0.02	0.03	0.02	0.03	0.02
<b>Σ</b>	4.22	4.21	4.28	4.26	4.21	4.35	4.27	4.16	4.20	4.28	4.28
<b>Carga</b>	0.40	0.45	0.42	0.36	0.50	0.17	0.31	0.48	0.44	0.38	0.31
<b>%Cat. Fe<sup>3+</sup></b>	11.85	11.40	13.55	15.96	11.16	11.72	12.18	13.94	12.86	12.85	13.08
<b>Cationes Interlaminares</b>											
<b>Ca</b>	0.14	0.16	0.13	0.11	0.13	0.13	0.15	0.16	0.13	0.14	0.13
<b>K</b>	0.03	0.06	0.09	0.05	0.13	0.09	0.07	0.08	0.06	0.15	0.06
<b>Carga</b>	0.43	0.46	0.51	0.39	0.51	0.35	0.45	0.52	0.40	0.55	0.40
<b>% C.T.</b>	11.11	4.26	17.65	10.00	1.96	48.48	29.55	4.00	0.00	32.14	27.91

**SE6M10 (cercano al domo)**

<b>Óxidos %</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	66.26	66.56	67.18	67.62	67.26	67.48	66.67	64.97	66.01
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	18.16	17.66	16.57	17.96	18.56	17.77	17.00	16.18	18.41
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	5.50	5.62	6.65	5.37	5.37	5.50	6.47	7.54	5.63
<b>MgO</b>	7.43	7.32	6.19	6.60	6.58	7.27	7.77	8.80	7.37
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.62	0.95	1.45	0.44	0.59	0.36	0.85	0.43	0.73
<b>CaO</b>	1.32	1.44	1.11	1.63	1.13	1.24	1.15	1.68	1.45
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.71	0.46	0.86	0.38	0.50	0.38	0.08	0.40	0.40
<b>Fórmula estructural en base a O<sub>20</sub> (OH)<sub>4</sub></b>									
<b>Cationes Tetraédricos</b>									
<b>Si</b>	7.91	7.95	8.00	8.00	7.99	8.00	7.97	7.83	7.88
<b>Al<sup>IV</sup></b>	0.09	0.05	0.06	0.00	0.01	0.00	0.03	0.17	0.12
<b>Cationes Octaédricos</b>									
<b>Al<sup>VI</sup></b>	2.46	2.44	2.41	2.51	2.58	2.49	2.36	2.12	2.47
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	0.49	0.50	0.60	0.48	0.48	0.49	0.58	0.68	0.51
<b>Mg</b>	1.32	1.30	1.11	1.17	1.16	1.29	1.38	1.58	1.31
<b>Σ</b>	4.27	4.24	4.12	4.16	4.22	4.27	4.32	4.39	4.29
<b>Carga</b>	11.48	11.79	14.56	11.54	11.37	11.48	13.43	15.49	11.89
<b>%Cat. Fe<sup>3+</sup></b>	11.48	11.79	14.56	11.54	11.37	11.48	13.43	15.49	11.89
<b>Cationes Interlaminares</b>									
<b>Ca</b>	0.17	0.18	0.14	0.21	0.14	0.16	0.15	0.22	0.19
<b>K</b>	0.09	0.14	0.22	0.07	0.09	0.05	0.13	0.07	0.11
<b>Na</b>	0.16	0.11	0.20	0.09	0.12	0.09	0.02	0.09	0.09
<b>Carga</b>	0.60	0.62	0.71	0.57	0.49	0.46	0.44	0.59	0.57
<b>% C.T.</b>	15.25	7.94	5.88	0.00	2.00	0.00	6.82	28.81	21.05

**SE6M19 (cercano al domo)**

Óxidos%	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
<b>SiO<sub>2</sub></b>	66.49	65.01	64.64	65.73	65.03	64.75	63.88	64.30	64.70	67.57	64.9	64.44	63.68	63.92
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	19.06	18.35	18.54	18.56	18.86	18.77	18.41	19.61	18.50	17.85	18.38	18.84	16.86	19.20
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	4.47	5.96	5.81	6.07	6.00	5.91	6.28	5.19	6.18	5.01	5.63	6.23	7.54	6.28
<b>MgO</b>	6.54	6.86	6.90	7.27	7.70	7.48	7.42	7.41	7.48	6.93	7.73	7.78	9.64	7.75
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.43	0.29	0.31	0.58	0.47	0.55	0.35	0.8	0.49	0.3	0.86	0.47	0.32	0.56
<b>CaO</b>	1.18	1.72	2.22	0.96	1.14	1.13	2.12	0.99	1.17	1.33	1.28	1.03	1.05	1.24
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	1.84	1.74	1.58	0.82	0.79	1.41	1.55	1.71	1.48	1.01	1.20	1.05	0.92	1.05
<b>Fórmula estructural en base a O<sub>20</sub> (OH)<sub>4</sub></b>														
<b>Cationes Tetraédricos</b>														
<b>Si</b>	7.92	7.81	7.77	7.85	7.78	7.77	7.70	7.71	7.77	8.00	7.79	7.73	7.69	7.68
<b>Al<sup>IV</sup></b>	0.08	0.19	0.23	0.15	0.22	0.23	0.30	0.29	0.23	0.00	0.21	0.27	0.31	0.32
<b>Cationes Octaédricos</b>														
<b>Al<sup>VI</sup></b>	2.59	2.41	2.4	2.46	2.44	2.42	2.32	2.48	2.39	2.5	2.39	2.39	2.09	2.40
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	0.4	0.54	0.53	0.55	0.54	0.53	0.57	0.47	0.56	0.45	0.51	0.56	0.69	0.57
<b>Mg</b>	1.16	1.23	1.24	1.30	1.37	1.34	1.33	1.33	1.34	1.23	1.38	1.39	1.73	1.39
<b>Σ</b>	4.15	4.18	4.17	4.31	4.35	4.29	4.22	4.28	4.29	4.18	4.28	4.34	4.51	4.36
<b>Carga</b>	0.71	0.69	0.73	0.37	0.32	0.47	0.67	0.49	0.47	0.69	0.54	0.37	0.20	0.31
<b>% Cat. Fe<sup>3+</sup></b>	9.64	12.92	12.71	12.76	12.41	12.35	13.51	10.98	13.05	10.77	11.92	12.90	15.30	13.07
<b>Cationes Interlaminares</b>														
<b>Ca</b>	0.15	0.22	0.29	0.12	0.15	0.14	0.27	0.13	0.15	0.17	0.16	0.13	0.14	0.16
<b>K</b>	0.06	0.05	0.05	0.09	0.07	0.08	0.05	0.12	0.08	0.05	0.13	0.07	0.05	0.09
<b>Na</b>	0.43	0.41	0.37	0.19	0.18	0.33	0.36	0.40	0.34	0.23	0.28	0.24	0.21	0.24
<b>Carga</b>	0.79	0.90	1.00	0.52	0.55	0.69	0.95	0.78	0.72	0.62	0.73	0.57	0.54	0.65
<b>% C.T.</b>	10.13	21.59	23.96	28.85	40.74	32.86	30.93	37.18	32.86	0.00	28.00	42.19	60.78	50.79

SE8M3 (cercano al domo)

Óxidos %	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<b>SiO<sub>2</sub></b>	64.84	63.44	59.33	64.83	64.53	64.11	62.17	62.42	61.74	63.79	61.93
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	17.95	18.21	15.5	23.05	23.25	19.08	16.96	18.22	16.67	17.97	18.2
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	7.05	7.71	10.93	4.14	3.85	6.84	9.93	9.67	9.19	7.46	8.56
<b>MgO</b>	6.57	7.08	10.7	5.04	5.26	6.48	7.46	5.84	7.65	6.43	8.08
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1.30	1.39	1.24	1.35	1.48	1.74	0.55	0.95	1.87	2.18	1.10
<b>CaO</b>	0.60	0.70	0.59	0.59	0.64	0.51	0.66	0.43	0.58	0.65	0.92
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	1.69	1.47	1.71	0.99	1.00	1.25	2.28	2.47	2.30	1.26	1.22
<b>Fórmula estructural en base a O<sub>20</sub> (OH)<sub>4</sub></b>											
<b>Cationes Tetraédricos</b>											
<b>Si</b>	7.83	7.69	7.36	7.71	7.68	7.74	7.60	7.62	7.60	7.75	7.54
<b>Al<sup>IV</sup></b>	0.17	0.31	0.64	0.29	0.32	0.26	0.40	0.38	0.40	0.25	0.46
<b>Cationes Octaédricos</b>											
<b>Al<sup>VI</sup></b>	2.38	2.29	1.62	2.94	2.94	2.45	2.04	2.24	2.02	2.32	2.15
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	0.64	0.70	1.02	0.37	0.34	0.62	0.91	0.89	0.85	0.68	0.78
<b>Mg</b>	1.18	1.28	1.98	0.89	0.93	1.17	1.36	1.06	1.40	1.16	1.47
<b>Σ</b>	4.20	4.27	4.62	4.20	4.21	4.24	4.31	4.19	4.27	4.16	4.40
<b>Carga</b>	0.58	0.47	0.12	0.29	0.30	0.45	0.43	0.49	0.59	0.68	0.27
<b>%Cat. Fe<sup>3+</sup></b>	15.24	16.39	22.08	8.81	8.08	14.62	21.11	21.24	19.91	16.27	17.73
<b>Cationes Interlaminares</b>											
<b>Ca</b>	0.08	0.09	0.08	0.08	0.08	0.07	0.09	0.06	0.08	0.08	0.12
<b>K</b>	0.20	0.22	0.20	0.20	0.22	0.27	0.09	0.15	0.29	0.34	0.17
<b>Na</b>	0.40	0.35	0.41	0.23	0.23	0.29	0.54	0.58	0.55	0.30	0.29
<b>Carga</b>	0.76	0.75	0.77	0.59	0.61	0.70	0.81	0.85	1.00	0.88	0.70
<b>% C.T.</b>	22.67	39.74	84.21	50.00	51.61	36.62	48.19	43.68	40.40	26.88	63.01

**SE8M6 (cercano al domo)**

Óxidos%	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<b>SiO<sub>2</sub></b>	65.07	63.51	64.73	64.51	65.19	62.35	65.36	65.29	65.89	63.66	67.51
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	15.96	15.62	16.47	17.94	17.76	16.29	18.34	17.24	17.42	15.76	19.28
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	7.62	11.24	9.98	8.41	8.26	10.48	7.86	8.74	8.38	9.88	6.32
<b>MgO</b>	7.20	7.30	5.88	7.27	6.54	7.85	6.12	6.23	6.05	6.74	5.78
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.96	0.26	0.87	0.27	0.63	1.47	0.65	0.67	0.50	1.17	0.25
<b>CaO</b>	1.26	0.98	1.04	0.78	0.96	0.73	0.68	0.86	1.00	0.91	0.46
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	1.94	0.84	0.65	0.47	0.42	0.51	0.72	0.64	0.62	1.87	0.41
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.00	0.00	0.39	0.20	0.23	0.31	0.29	0.34	0.14	0.00	0.00
<b>Fórmula estructural en base a O<sub>20</sub> (OH)<sub>4</sub></b>											
<b>Cationes Tetraédricos</b>											
<b>Si</b>	7.89	7.75	7.87	7.76	7.83	7.63	7.84	7.86	7.91	7.79	7.99
<b>Al<sup>IV</sup></b>	0.11	0.25	0.13	0.24	0.17	0.37	0.16	0.14	0.09	0.21	0.01
<b>Cationes Octaédricos</b>											
<b>Al<sup>VI</sup></b>	2.17	2.00	2.23	2.32	2.35	1.98	2.43	2.30	2.37	2.06	2.68
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	0.69	1.03	0.91	0.76	0.75	0.96	0.71	0.79	0.76	0.91	0.56
<b>Mg</b>	1.29	1.33	1.07	1.31	1.17	1.43	1.09	1.12	1.08	1.23	1.02
<b>Ti</b>	0.00	0.00	0.04	0.02	0.03	0.04	0.03	0.04	0.02	0.00	0.00
<b>Σ</b>	4.15	4.36	4.25	4.41	4.29	4.41	4.26	4.25	4.23	4.19	4.26
<b>Carga</b>	0.86	0.25	0.43	0.14	0.38	0.31	0.41	0.49	0.45	0.65	0.24
<b>%Cat. Fe<sup>3+</sup></b>	16.56	23.62	21.48	17.23	17.48	21.77	16.67	18.59	17.97	21.72	13.15
<b>Cationes Interlaminares</b>											
<b>Ca</b>	0.16	0.13	0.14	0.10	0.12	0.10	0.09	0.11	0.13	0.12	0.06
<b>K</b>	0.15	0.04	0.13	0.04	0.10	0.23	0.10	0.10	0.08	0.18	0.04
<b>Na</b>	0.45	0.20	0.15	0.11	0.10	0.12	0.17	0.15	0.14	0.44	0.09
<b>Carga</b>	0.92	0.50	0.74	0.43	0.55	0.68	0.56	0.63	0.56	0.86	0.25
<b>% C.T.</b>	11.34	50.00	23.21	63.16	30.91	54.41	28.07	22.22	16.67	24.42	4.00

**SE8M21 (cercano al domo)**

<b>Óxidos %</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	64.96	64.26	65.15	64.81	64.98	63.34	63.28	66.27
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	19.98	19.44	19.62	19.73	18.58	19.49	18.42	17.6
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	6.00	7.11	6.73	6.33	5.63	7.51	7.87	6.46
<b>MgO</b>	6.95	6.90	6.02	6.46	5.61	6.28	7.70	6.86
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.86	0.31	0.20	0.65	3.42	0.93	0.48	0.19
<b>CaO</b>	1.11	1.23	1.39	1.25	1.20	1.42	1.35	1.46
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.75	0.77	0.89	0.77	0.58	1.02	0.91	1.16
<b>Fórmula estructural en base a O<sub>20</sub> (OH)<sub>4</sub></b>								
<b>Cationes Tetraédricos</b>								
<b>Si</b>	7.76	7.71	7.79	7.76	7.87	7.65	7.65	7.93
<b>Al<sup>IV</sup></b>	0.24	0.29	0.21	0.24	0.13	0.35	0.35	0.07
<b>Cationes Octaédricos</b>								
<b>Al<sup>VI</sup></b>	2.57	2.45	2.55	2.54	2.53	2.43	2.27	2.41
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	0.57	0.64	0.61	0.57	0.51	0.68	0.72	0.58
<b>Mg</b>	1.24	1.23	1.07	1.15	1.01	1.13	1.39	1.22
<b>Σ</b>	4.38	4.33	4.23	4.27	4.05	4.24	4.37	4.21
<b>Carga</b>	0.30	0.25	0.38	0.36	0.85	0.40	0.28	0.60
<b>%Cat. Fe<sup>3+</sup></b>	13.01	14.78	14.42	13.35	12.59	16.04	16.48	13.78
<b>Cationes Interlaminares</b>								
<b>Ca</b>	0.14	0.16	0.18	0.16	0.16	0.18	0.17	0.19
<b>K</b>	0.13	0.05	0.03	0.10	0.53	0.14	0.07	0.03
<b>Na</b>	0.17	0.18	0.21	0.18	0.14	0.24	0.21	0.27
<b>Carga</b>	0.59	0.54	0.59	0.60	0.98	0.75	0.64	0.67
<b>% C.T.</b>	44.44	53.70	35.59	40.00	13.27	46.67	55.56	10.45

**SE10M6 (cercano al domo)**

<b>Óxidos %</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>11</b>	<b>12</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	65.43	65.65	64.65	66.19	65.53	65.67	65.41	65.66	65.61	65.13
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	19.88	20.37	20.44	20.87	20.10	20.85	20.34	19.7	19.33	19.64
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	6.16	5.59	5.77	5.34	5.73	4.94	5.72	6.17	6.13	7.29
<b>MgO</b>	5.75	6.05	5.93	6.23	6.63	6.28	6.49	6.99	6.6	6.57
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.76	0.83	1.00	0.55	0.81	0.47	0.75	0.76	1.15	0.27
<b>CaO</b>	1.36	0.97	1.09	0.81	1.00	1.22	0.84	0.72	0.75	0.88
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.66	0.54	1.12	0.00	0.20	0.57	0.45	0.00	0.00	0.00
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.45	0.22
<b>Fórmula estructural en base a O<sub>20</sub> (OH)<sub>4</sub></b>										
<b>Cationes Tetraédricos</b>										
<b>Si</b>	7.82	7.82	7.74	7.84	7.81	7.80	7.79	7.82	7.82	7.77
<b>Al<sup>IV</sup></b>	0.18	0.18	0.26	0.16	0.19	0.20	0.21	0.18	0.18	0.23
<b>Cationes Octaédricos</b>										
<b>Al<sup>VI</sup></b>	2.62	2.68	2.63	2.75	2.63	2.72	2.65	2.58	2.54	2.52
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	0.55	0.50	0.52	0.48	0.51	0.44	0.51	0.55	0.55	0.65
<b>Mg</b>	1.02	1.07	1.06	1.10	1.18	1.11	1.15	1.24	1.17	1.17
<b>Ti</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.02
<b>Σ</b>	4.20	4.25	4.21	4.32	4.32	4.27	4.31	4.37	4.31	4.36
<b>Carga</b>	0.44	0.32	0.44	0.13	0.23	0.31	0.23	0.12	0.4	0.13
<b>%Cat. Fe<sup>3+</sup></b>	13.10	11.76	12.35	11.11	11.81	10.30	11.83	12.59	12.76	14.87
<b>Cationes Interlaminares</b>										
<b>Ca</b>	0.17	0.12	0.14	0.10	0.13	0.16	0.11	0.09	0.10	0.11
<b>K</b>	0.12	0.13	0.15	0.08	0.12	0.07	0.11	0.12	0.17	0.04
<b>Na</b>	0.15	0.12	0.26	0.00	0.05	0.13	0.10	0.00	0.00	0.00
<b>Carga</b>	0.61	0.49	0.69	0.29	0.42	0.51	0.43	0.30	0.57	0.36
<b>% C.T.</b>	29.03	36.00	37.14	55.17	45.24	39.22	47.73	60.00	84.62	40.43



SE10M12 (cercano al domo)

Óxidos %	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
SiO <sub>2</sub>	60.68	60.13	62.29	61.62	62.7	60.91	59.04	61.99	63.80	58.10	63.04	65.02	64.94	63.76	64.25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.74	23.55	21.84	24.58	23.67	21.40	20.93	22.51	19.60	22.89	25.11	18.89	21.91	19.36	24.81
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.28	6.91	6.54	6.15	5.73	8.28	8.84	6.73	7.76	10.43	5.46	7.06	5.69	8.11	4.94
MgO	6.64	6.05	5.81	5.22	5.39	6.37	7.18	5.63	6.85	6.32	4.21	6.66	5.84	6.70	4.47
K <sub>2</sub> O	1.17	0.85	1.17	0.52	0.68	0.76	1.45	1.51	0.46	0.46	0.87	0.53	0.37	0.52	0.17
CaO	1.11	0.90	0.94	0.95	0.91	1.04	0.84	0.87	1.01	1.19	0.93	0.8	0.98	0.97	1.14
Na <sub>2</sub> O	1.28	1.47	1.15	0.82	0.78	1.13	1.52	0.61	0.46	0.53	0.22	0.87	0.24	0.43	0.14
TiO <sub>2</sub>	0.11	0.14	0.26	0.13	0.15	0.11	0.19	0.15	0.05	0.07	0.17	0.17	0.03	0.16	0.09
Fórmula estructural en base a O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>															
Cationes Tetraédricos															
Si	7.39	7.27	7.51	7.38	7.49	7.39	7.24	7.47	7.66	7.10	7.50	7.79	7.71	7.67	7.59
Al <sup>IV</sup>	0.61	0.73	0.49	0.62	0.51	0.61	0.76	0.53	0.34	0.90	0.50	0.21	0.29	0.33	0.41
Cationes Octaédricos															
Al <sup>VI</sup>	2.37	2.63	2.61	2.85	2.82	2.45	2.27	2.67	2.43	2.40	3.02	2.46	2.78	2.41	3.04
Fe <sup>3+</sup>	0.76	0.63	0.59	0.55	0.52	0.76	0.82	0.61	0.70	0.96	0.49	0.64	0.51	0.73	0.44
Mg	1.20	1.09	1.04	0.93	0.96	1.15	1.31	1.01	1.23	1.15	0.75	1.19	1.03	1.20	0.79
Ti	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.00	0.01	0.02	0.02	0.00	0.01	0.01
Σ	4.34	4.36	4.26	4.34	4.31	4.37	4.42	4.30	4.36	4.52	4.28	4.31	4.32	4.34	4.27
Carga	0.21	0.04	0.32	0.06	0.06	0.07	0.11	0.14	0.15	-0.38	-0.03	0.32	0.07	0.18	0.02
%Cat. Fe <sup>3+</sup>	17.51	14.45	13.85	12.67	12.06	17.39	18.55	14.19	16.06	21.24	11.45	14.85	11.81	16.82	10.30
Cationes Interlaminares															
Ca	0.14	0.12	0.12	0.12	0.12	0.14	0.11	0.11	0.13	0.16	0.12	0.10	0.12	0.12	0.14
K	0.18	0.13	0.18	0.08	0.10	0.12	0.23	0.23	0.07	0.07	0.13	0.08	0.06	0.08	0.03
Na	0.30	0.34	0.27	0.19	0.18	0.27	0.36	0.14	0.11	0.13	0.05	0.20	0.06	0.10	0.03
Carga	0.80	0.75	0.77	0.55	0.56	0.71	0.89	0.63	0.44	0.56	0.50	0.56	0.36	0.46	0.38
% C.T.	74.39	94.81	60.49	91.18	89.47	89.71	87.36	79.10	69.39	70.31	94.34	39.62	80.56	64.71	95.35

**SE10M17 (cercano al domo)**

Óxidos %	1	2	3	4	5	6	7	9	10	12
<b>SiO<sub>2</sub></b>	64.38	65.58	65.83	64.49	65.04	64.98	64.45	63.64	62.97	62.07
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	19.34	18.42	18.37	18.8	18.54	19.03	22.49	20.05	20.36	14.86
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	6.95	8.06	6.71	6.90	6.69	6.93	4.89	6.60	6.93	10.77
<b>MgO</b>	7.31	6.26	6.45	6.28	6.74	5.27	5.38	6.42	6.57	10.22
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.66	0.65	0.57	0.56	0.52	0.74	0.86	1.13	0.80	0.58
<b>CaO</b>	1.08	1.07	1.56	1.84	1.45	1.83	1.23	1.5	1.35	1.25
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.27	0.00	0.51	0.97	0.93	1.13	0.65	0.64	0.78	0.25
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.00	0.00	0.00	0.15	0.11	0.10	0.06	0.01	0.24	0.00
<b>Fórmula estructural en base a O<sub>20</sub> (OH)<sub>4</sub></b>										
<b>Cationes Tetraédricos</b>										
<b>Si</b>	7.72	7.85	7.88	7.76	7.80	7.81	7.67	7.66	7.59	7.60
<b>Al<sup>IV</sup></b>	0.28	0.15	0.12	0.24	0.20	0.19	0.33	0.34	0.41	0.40
<b>Cationes Octaédricos</b>										
<b>Al<sup>VI</sup></b>	2.45	2.45	2.47	2.42	2.42	2.51	2.84	2.51	2.48	1.74
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	0.63	0.73	0.60	0.62	0.60	0.63	0.44	0.60	0.63	0.99
<b>Mg</b>	1.31	1.12	1.15	1.13	1.21	0.94	0.95	1.15	1.18	1.86
<b>Ti</b>	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.02	0.00
<b>Σ</b>	4.39	4.30	4.22	4.18	4.24	4.09	4.24	4.26	4.31	4.59
<b>Carga</b>	0.14	0.22	0.48	0.62	0.52	0.70	0.26	0.37	0.31	0.09
<b>%Cat. Fe<sup>3+</sup></b>	14.35	16.98	14.22	14.83	14.15	15.40	10.38	14.08	14.62	21.57
<b>Cationes Interlaminares</b>										
<b>Ca</b>	0.14	0.14	0.2	0.24	0.19	0.24	0.16	0.19	0.17	0.16
<b>K</b>	0.10	0.10	0.09	0.09	0.08	0.11	0.13	0.17	0.12	0.09
<b>Na</b>	0.06	0.00	0.12	0.23	0.22	0.26	0.15	0.15	0.18	0.06
<b>Carga</b>	0.44	0.38	0.61	0.84	0.72	0.89	0.64	0.51	0.72	0.47
<b>%C.T.</b>	66.67	40.54	20.00	27.91	27.78	21.35	55.93	47.89	56.94	81.00

**SE10M23 (cercano al domo)**

<b>Óxidos %</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	63.86	65.65	63.25	64.21	64.62	62.70	64.89	63.77	63.19	62.54
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	18.64	18.09	18.91	18.3	18.84	18.6	17.56	17.24	20.12	16.59
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	6.97	6.54	7.67	7.99	7.45	8.95	7.68	8.93	7.47	9.38
<b>MgO</b>	6.55	6.24	7.62	6.78	5.90	7.31	7.50	5.59	6.05	8.03
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.74	0.56	0.69	0.00	1.84	0.35	0.40	0.32	1.34	1.34
<b>CaO</b>	1.43	1.61	1.18	1.39	0.95	1.37	1.35	2.78	1.00	1.23
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	1.81	1.30	0.68	1.33	0.41	0.71	0.63	1.37	0.83	0.89
<b>Fórmula estructural en base a O<sub>20</sub> (OH)<sub>4</sub></b>										
<b>Cationes Tetraédricos</b>										
<b>Si</b>	7.72	7.88	7.63	7.73	7.80	7.59	7.80	7.75	7.63	7.64
<b>Al<sup>IV</sup></b>	0.28	0.12	0.37	0.27	0.20	0.41	0.20	0.25	0.37	0.36
<b>Cationes Octaédricos</b>										
<b>Al<sup>VI</sup></b>	2.38	2.44	2.32	2.33	2.48	2.24	2.29	2.22	2.49	2.03
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	0.63	0.59	0.70	0.72	0.68	0.82	0.69	0.82	0.68	0.86
<b>Mg</b>	1.18	1.12	1.37	1.22	1.06	1.32	1.34	1.01	1.09	1.46
<b>Σ</b>	4.19	4.15	4.39	4.27	4.22	4.38	4.32	4.05	4.26	4.35
<b>Carga</b>	0.61	0.67	0.20	0.41	0.40	0.18	0.38	0.86	0.31	0.41
<b>%Cat. Fe<sup>3+</sup></b>	15.04	14.22	15.95	16.86	16.11	18.72	15.97	20.25	15.96	19.77
<b>Cationes Interlaminares</b>										
<b>Ca</b>	0.19	0.21	0.15	0.18	0.12	0.18	0.17	0.36	0.13	0.16
<b>K</b>	0.11	0.09	0.11	0.00	0.28	0.05	0.06	0.05	0.21	0.21
<b>Na</b>	0.42	0.30	0.16	0.31	0.10	0.17	0.15	0.32	0.19	0.21
<b>Carga</b>	0.91	0.81	0.57	0.67	0.62	0.58	0.55	1.09	0.66	0.74
<b>% C.T</b>	31.46	15.19	64.91	39.71	33.33	69.49	34.48	22.52	54.41	46.75

**SE10M35 (cercano al domo)**

<b>Óxidos %</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	65.37	62.70	65.70	65.96	65.01	66.57	64.92	66.40	64.10	62.89
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	20.02	19.92	19.32	22.64	19.04	19.45	16.28	16.99	17.48	13.56
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	5.00	4.48	5.23	5.19	6.38	5.66	10.73	7.31	6.33	14.94
<b>MgO</b>	6.11	8.29	5.72	4.77	6.30	6.17	6.06	6.23	9.56	6.29
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.85	2.77	0.68	0.10	0.95	0.80	0.42	0.46	0.89	0.20
<b>CaO</b>	0.90	0.62	0.76	0.86	1.01	0.77	1.00	1.56	0.88	0.77
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	1.57	1.10	2.44	0.27	1.12	0.41	0.46	1.01	0.61	1.28
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.17	0.13	0.14	0.19	0.18	0.17	0.14	0.04	0.15	0.07
<b>Fórmula estructural en base a O<sub>20</sub> (OH)<sub>4</sub></b>										
<b>Cationes Tetraédricos</b>										
<b>Si</b>	7.81	7.59	7.86	7.78	7.80	7.91	7.86	7.97	7.71	7.76
<b>Al<sup>IV</sup></b>	0.19	0.41	0.14	0.22	0.20	0.09	0.14	0.03	0.29	0.24
<b>Cationes Octaédricos</b>										
<b>Al<sup>VI</sup></b>	2.63	2.43	2.58	2.93	2.49	2.63	2.18	2.37	2.19	1.73
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	0.45	0.41	0.47	0.46	0.58	0.51	0.98	0.66	0.57	1.39
<b>Mg</b>	1.09	1.50	1.02	0.84	1.13	1.09	1.09	1.11	1.71	1.16
<b>Ti</b>	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.00	0.01	0.01
<b>Σ</b>	4.19	4.35	4.08	4.25	4.22	4.25	4.26	4.14	4.48	4.28
<b>Carga</b>	0.58	0.48	0.81	0.15	0.53	0.40	0.34	0.69	0.30	0.32
<b>%Cat. Fe<sup>3+</sup></b>	10.74	9.43	11.52	10.82	13.74	12.00	23.00	15.94	12.72	32.48
<b>Cationes Interlaminares</b>										
<b>Ca</b>	0.12	0.08	0.10	0.11	0.13	0.10	0.13	0.20	0.11	0.10
<b>K</b>	0.13	0.43	0.10	0.02	0.15	0.12	0.06	0.07	0.14	0.03
<b>Na</b>	0.36	0.26	0.57	0.06	0.26	0.10	0.11	0.24	0.14	0.31
<b>Carga</b>	0.81	0.89	0.91	0.38	0.75	0.50	0.47	0.71	0.54	0.45
<b>%C.T.</b>	24.68	46.07	14.74	59.46	27.40	18.37	29.17	4.17	49.15	42.86

**C.2.1.- Formación Mass Flow**

**S1M6 (lejano al domo)**

Óxidos %	1	2	3	4	5	6	7	8	9
<b>SiO<sub>2</sub></b>	49.35	52.26	50.19	52.88	54.66	55.99	55.51	57.59	53.7
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	21.84	21.81	25.16	23.07	22.19	24.26	23.06	22.47	21.38
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	13.22	11.61	10.89	11.21	9.14	7.34	8.65	8.26	10.26
<b>MgO</b>	12.34	12.21	12.52	11.34	11.17	8.43	9.83	8.58	12.64
<b>K<sub>2</sub>O</b>	2.33	0.80	0.33	1.65	1.38	1.60	1.03	1.58	0.77
<b>CaO</b>	0.64	0.70	0.37	0.63	0.60	0.88	0.94	1.00	0.72
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.29	0.61	0.54	0.69	0.86	1.49	0.98	0.51	0.54
<b>Fórmula estructural en base a O<sub>20</sub> (OH)<sub>4</sub></b>									
<b>Cationes Tetraédricos</b>									
<b>Si</b>	6.27	6.52	6.24	6.52	6.76	6.88	6.83	7.06	6.66
<b>Al<sup>IV</sup></b>	1.73	1.48	1.76	1.48	1.24	1.12	1.17	0.94	1.34
<b>Cationes Tetraédricos</b>									
<b>Al<sup>VI</sup></b>	1.55	1.73	1.93	1.87	2.00	2.39	2.17	2.3	1.78
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	1.26	1.09	1.02	1.04	0.85	0.68	0.80	0.76	0.96
<b>Mg</b>	2.34	2.27	2.32	2.08	2.06	1.54	1.80	1.57	2.34
<b>Σ</b>	5.15	5.09	5.27	4.99	4.90	4.61	4.78	4.63	5.08
<b>Carga</b>	1.10	1.01	1.48	0.89	0.66	0.29	0.53	0.31	0.90
<b>% Cat. Fe<sup>3+</sup></b>	24.47	21.41	19.35	20.84	17.35	14.75	16.74	16.41	18.90
<b>Cationes Tetraédricos</b>									
<b>Ca</b>	0.09	0.09	0.05	0.08	0.08	0.12	0.12	0.13	0.10
<b>K</b>	0.38	0.13	0.05	0.26	0.22	0.25	0.16	0.25	0.12
<b>Na</b>	0.07	0.15	0.13	0.16	0.21	0.35	0.23	0.12	0.13
<b>Carga</b>	0.62	0.46	0.28	0.59	0.58	0.84	0.64	0.63	0.44
<b>% C.T.</b>	61.13	59.44	54.32	62.45	65.26	79.43	68.82	75.20	59.82

**S3M5 (lejano al domo)**

Óxidos %	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<b>SiO<sub>2</sub></b>	62.47	61.77	61.66	59.84	59.43	59.11	63.6	62.87	61.17	60.92	59.73
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	16.64	14.87	16.06	17.33	16.33	19.73	17.11	17.40	18.68	15.58	15.39
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	9.93	10.51	10.28	9.54	10.29	9.21	7.66	6.71	7.25	11.50	10.68
<b>MgO</b>	8.23	8.36	8.69	10.25	8.83	8.30	7.75	8.04	7.80	8.90	9.84
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.51	2.21	1.31	1.13	1.24	1.27	1.59	1.64	2.38	1.70	1.71
<b>CaO</b>	1.93	1.29	1.61	1.75	2.51	1.66	2.28	1.75	1.89	1.24	1.88
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.23	1.00	0.39	0.17	1.35	0.40	0.00	0.58	0.83	0.16	0.78
<b>Fórmula estructural en base a O<sub>20</sub> (OH)<sub>4</sub></b>											
<b>Cationes Tetraédricos</b>											
<b>Si</b>	7.62	7.64	7.57	7.35	7.38	7.27	7.73	7.70	7.50	7.52	7.41
<b>Al<sup>IV</sup></b>	0.38	0.36	0.43	0.65	0.62	0.73	0.27	0.30	0.50	0.48	0.59
<b>Cationes Octaédricos</b>											
<b>Al<sup>VI</sup></b>	2.01	1.81	1.89	1.86	1.76	2.13	2.18	2.22	2.19	1.79	1.67
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	0.91	0.98	0.95	0.88	0.96	0.85	0.70	0.62	0.67	1.07	1.00
<b>Mg</b>	1.49	1.54	1.59	1.88	1.63	1.52	1.40	1.47	1.42	1.64	1.82
<b>Σ</b>	4.41	4.33	4.43	4.62	4.36	4.51	4.28	4.30	4.28	4.50	4.49
<b>Carga</b>	0.25	0.57	0.56	0.03	0.56	0.00	0.57	0.56	0.56	0.16	0.37
<b>% Cat. Fe<sup>3+</sup></b>	20.63	22.63	21.44	19.05	22.02	18.85	16.36	14.42	15.65	23.78	22.27
<b>Cationes Interlaminares</b>											
<b>Ca</b>	0.25	0.17	0.21	0.23	0.33	0.22	0.30	0.23	0.25	0.16	0.25
<b>K</b>	0.08	0.35	0.21	0.18	0.20	0.20	0.25	0.26	0.37	0.27	0.27
<b>Na</b>	0.05	0.24	0.09	0.04	0.32	0.10	0.00	0.14	0.20	0.04	0.19
<b>Carga</b>	0.64	0.93	0.72	0.68	1.19	0.73	0.84	0.85	1.07	0.63	0.96
<b>% C.T.</b>	59.86	38.75	43.28	95.83	52.39	99.43	32.28	34.97	47.06	75.49	61.29

**S2M6 (lejano al domo)**

<b>Óxidos %</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	59.17	61.63	62.22	58.81	61.79	60.08	62.98	60.54	60.91	61.06	63.65
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	18.08	20.39	18.17	17.80	18.40	17.06	19.33	19.12	16.87	18.26	18.42
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	11.39	8.31	9.80	9.89	8.39	8.77	7.51	7.83	11.21	8.33	8.41
<b>MgO</b>	9.15	7.54	7.64	10.70	7.45	9.03	7.53	7.59	8.44	7.56	7.44
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.32	0.41	0.24	0.66	0.88	0.73	0.47	0.63	0.32	0.31	0.50
<b>CaO</b>	1.34	1.31	1.34	1.45	2.14	3.61	1.59	3.58	1.47	3.65	1.85
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.54	0.40	0.59	0.69	0.94	0.73	0.61	0.60	0.74	0.77	0.76
<b>Fórmula estructural en base a O<sub>20</sub> (OH)<sub>4</sub></b>											
<b>Cationes Tetraédricos</b>											
<b>Si</b>	7.27	7.45	7.56	7.24	7.56	7.40	7.60	7.41	7.47	7.47	7.63
<b>Al<sup>IV</sup></b>	0.73	0.55	0.44	0.76	0.44	0.60	0.40	0.59	0.53	0.53	0.37
<b>Cationes Octaédricos</b>											
<b>Al<sup>VI</sup></b>	1.89	2.36	2.16	1.82	2.16	1.87	2.34	2.16	1.91	2.10	2.24
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	1.05	0.76	0.90	0.92	0.90	0.81	0.68	0.72	1.03	0.77	0.76
<b>Mg</b>	1.68	1.36	1.38	1.96	1.38	1.66	1.35	1.38	1.54	1.38	1.33
<b>Σ</b>	4.62	4.47	4.43	4.69	4.43	4.34	4.38	4.27	4.49	4.24	4.32
<b>Carga</b>	0.19	0.05	0.08	0.11	0.45	0.64	0.22	0.58	0.08	0.65	0.36
<b>% Cat. Fe<sup>3+</sup></b>	22.73	17.00	20.32	19.62	17.89	18.66	15.53	16.86	22.94	18.16	17.59
<b>Cationes Interlaminares</b>											
<b>Ca</b>	0.18	0.17	0.17	0.19	0.17	0.48	0.21	0.47	0.19	0.48	0.24
<b>K</b>	0.05	0.06	0.04	0.10	0.04	0.11	0.07	0.10	0.05	0.05	0.08
<b>Na</b>	0.13	0.09	0.14	0.16	0.14	0.17	0.14	0.14	0.18	0.18	0.18
<b>Carga</b>	0.53	0.50	0.52	0.65	0.52	1.24	0.63	1.18	0.61	1.19	0.73
<b>% C.T.</b>	79.04	91.33	84.48	86.90	50.87	48.49	64.36	50.22	86.36	44.78	50.63

**S3M2 (lejano al domo)**

Óxidos %	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<b>SiO<sub>2</sub></b>	60.73	61.57	61.70	63.51	63.57	60.99	63.48	65.05	61.99	61.84	61.01
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	13.66	17.37	16.71	18.5	17.85	13.58	16.6	17.13	17.49	16.47	17.3
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	11.76	8.98	9.84	8.47	7.50	12.41	9.99	9.58	9.11	9.17	9.56
<b>MgO</b>	12.01	9.14	8.88	6.41	8.67	11.19	7.24	8.87	9.52	11.10	9.95
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.73	0.48	0.99	0.40	0.78	0.20	0.25	0.58	0.53	0.20	0.50
<b>CaO</b>	1.11	1.77	1.50	1.57	0.96	1.63	2.43	1.79	1.36	1.23	1.67
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.00	0.60	0.19	1.14	0.45	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>Fórmula estructural en base a O<sub>20</sub> (OH)<sub>4</sub></b>											
<b>Cationes Tetraédricos</b>											
<b>Si</b>	7.49	7.51	7.55	7.68	7.70	7.52	7.71	7.67	7.53	7.51	7.44
<b>Al<sup>IV</sup></b>	0.51	0.49	0.45	0.32	0.30	0.48	0.29	0.33	0.47	0.49	0.56
<b>Cationes Octaédricos</b>											
<b>Al<sup>VI</sup></b>	1.47	2.01	1.97	2.32	2.25	1.49	2.09	2.04	2.03	1.87	1.93
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	1.09	0.82	0.91	0.91	0.68	1.15	0.91	0.85	0.83	0.84	0.88
<b>Mg</b>	2.21	1.66	1.62	1.62	1.56	2.05	1.31	1.56	1.72	2.01	1.81
<b>Σ</b>	4.77	4.49	4.49	4.25	4.47	4.69	4.31	4.44	4.58	4.72	4.62
<b>Carga</b>	0.10	0.22	0.12	0.93	0.90	0.02	0.38	0.20	0.04	0.38	0.05
<b>% Cat. Fe<sup>3+</sup></b>	22.85	18.26	20.27	21.41	15.21	24.52	21.11	19.14	18.12	17.80	19.05
<b>Cationes Interlaminares</b>											
<b>Ca</b>	0.15	0.23	0.20	0.20	0.12	0.22	0.32	0.23	0.18	0.16	0.22
<b>K</b>	0.11	0.07	0.16	0.06	0.12	0.03	0.04	0.09	0.08	0.03	0.08
<b>Na</b>	0.00	0.14	0.00	0.27	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>Carga</b>	0.41	0.68	0.59	0.74	0.47	0.46	0.67	0.54	0.44	0.36	0.51
<b>% C.T.</b>	83.61	69.01	78.95	25.60	25.00	96.00	43.28	62.26	92.16	56.32	91.80



**S4M3 (lejano al domo)**

Óxidos %	1	2	3	4	5	6	7	8	9
<b>SiO<sub>2</sub></b>	64.17	64.66	64.00	64.35	60.66	63.50	65.67	64.58	63.47
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	18.39	17.26	17.95	17.25	16.86	18.04	16.74	17.82	17.88
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	7.28	7.40	7.97	7.29	8.96	8.36	7.17	8.04	7.34
<b>MgO</b>	8.56	8.45	8.41	8.49	10.59	8.63	8.56	7.84	9.51
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.64	0.66	0.41	0.93	0.72	0.24	0.30	0.57	0.78
<b>CaO</b>	0.93	1.35	1.22	1.26	1.34	1.15	0.89	0.98	1.02
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.00	0.00	0.00	0.47	0.69	0.00	0.54	0.00	0.00
<b>Fórmula estructural en base a O<sub>20</sub> (OH)<sub>4</sub></b>									
<b>Cationes Tetraédricos</b>									
<b>Si</b>	7.71	7.79	7.70	7.76	7.43	7.65	7.88	7.77	7.65
<b>Al<sup>IV</sup></b>	0.29	0.21	0.30	0.24	0.57	0.35	0.12	0.23	0.35
<b>Cationes Octaédricos</b>									
<b>Al<sup>VI</sup></b>	2.31	2.24	2.25	2.21	1.87	2.21	2.24	2.30	2.19
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	0.66	0.67	0.72	0.66	0.83	0.76	0.65	0.73	0.67
<b>Mg</b>	1.53	1.52	1.51	1.52	1.93	1.55	1.53	1.41	1.71
<b>Σ</b>	4.50	4.43	4.48	4.40	4.62	4.52	4.42	4.44	4.56
<b>Carga</b>	0.04	0.23	0.07	0.34	0.07	0.02	0.27	0.10	0.02
<b>% Cat. Fe<sup>3+</sup></b>	14.67	15.12	16.07	15.00	17.97	16.81	14.71	16.44	14.69
<b>Cationes Interlaminares</b>									
<b>Ca</b>	0.12	0.17	0.16	0.16	0.18	0.15	0.11	0.13	0.13
<b>K</b>	0.10	0.10	0.06	0.14	0.11	0.04	0.05	0.09	0.12
<b>Na</b>	0.00	0.00	0.00	0.11	0.16	0.00	0.13	0.00	0.00
<b>Carga</b>	0.34	0.45	0.38	0.58	0.63	0.33	0.40	0.34	0.38